

---

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**  
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studijní program: N 2612 – Elektrotechnika a informatika  
Studijní obor: 3906T001 – Mechatronika

**Fázové přechody v relaxorech PZN-PT  
a PMN-PT**

**Phase transitions of relaxor PZN-PT  
and PMN-PT**

**Diplomová práce**

Autor:  
Vedoucí práce:  
Konzultant:

**Bc. Miloš Dolejší**  
Doc. RNDr. Miroslav Šulc, Ph.D.  
Doc. Mgr. Jiří Erhart, Ph.D.

**V Liberci 15. 5. 2009**

---

## Prohlášení

Byl(a) jsem seznámen(a) s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé DP a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědom(a) toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Diplomovou práci jsem vypracoval(a) samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum:

Podpis:

---

Děkuji všem, kteří mi během řešení mé diplomové práce pomáhali a bez nichž by tato práce nemohla vzniknout. Zvláště pak děkuji vedoucímu diplomové práce Doc. RNDr. Miroslavu Šulcovi, Ph.D za jeho odborné vedení, rady a připomínky. Dále děkuji Ing. Jiřímu Hlinkovi, Ph.D za jeho vřelé přijetí a pomoc ve Fyzikálním ústavu akademie věd v Praze. Mé poděkování patří i mým blízkým za podporu po celou dobu studia.

Bc. Miloš Dolejší

---

## Abstrakt

Cílem diplomové práce je rozšíření dosavadních znalostí o chování piezoelektrických materiálů založených na systémech relaxor-PT a určení jejich teplot fázových přechodů. Práce je převážně věnována měření piezoelektrických koeficientů  $d_{31}$  a  $d_{33}$  krystalů  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PMN-PT) a  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PZN-PT) v širokém teplotním rozsahu, obzvláště u teplot blízko fázových přechodů. K měření je použita optická metoda laserové interferometrie. Diplomová práce se také zabývá Ramanovou spektroskopií a polarizační mikroskopií. Jsou prezentována Ramanova spektra a snímky z polarizačního mikroskopu v širokém rozsahu teplot. Všechny tři metody poukazující na fázové přechody a na možnou koexistenci fází v krystalech PZN-PT a PMN-PT.

Klíčová slova: PZN-PT a PMN-PT, laserová interferometrie, Ramanova spektroskopie, polarizační mikroskopie, teplotní závislosti, fázové přechody.

## Abstract

The aim of this diploma thesis is to extend present knowledge about behaviour of piezoelectric materials based on relaxor-PT systems and identify temperatures of their phase transitions. Work mainly concentrates on measurements of piezoelectric coefficients  $d_{31}$  and  $d_{33}$  of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PMN-PT) and  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PZN-PT) crystals in wide temperature range, especially in temperatures near phase transitions. Measurement was done by using laser interferometry. Work also contains a Raman spectroscopy and polarization microscopy. Raman spectra and pictures from polarization microscope are presented. All three methods indicate phase transitions and possible co-existence of different phases of PZN-PT and PMN-PT crystals.

Keywords: PZN-PT and PMN-PT, laser interferometry, Raman spectroscopy, polarization microscopy, temperature dependences, phase transitions.



---

## Seznam použitých symbolů

$D_i$	Elektrická indukce
$d$	Vzdálenost
$d_0$	Amplituda posunutí, deformace
$d(t)$	Průběh harmonického posunutí
$d_{i\lambda}$	Piezoelektrický koeficient
$E$	Intenzita elektrického pole
$e$	Mimořádný paprsek
$q$	Vnitřní souřadnice molekuly
$H$	Intenzita magnetického pole
$h$	Planckova konstanta
$I$	Intenzita světelných vln
$I_{max}$	Maximální intenzita světelných vln
$I_{min}$	Minimální intenzita světelných vln
$k$	Vlnový vektor
$l$	Tloušťka vzorku ve směru aplikovaného el. Pole
$l_{akt}$	Aktivní délka vzorku
$o$	Řádný paprsek
$P$	Dipólový moment
$p$	Tlak
$S_\lambda$	Tenzor deformace
$T$	Teplota
$T_\mu$	Tenzor napětí
$t$	Čas
$U_{bud}$	Budící napětí
$U_{max}$	Maximální napětí
$U_{min}$	Minimální napětí
$U_{vyst}$	Výstupní napětí
$U_{\pi/2}$	Napětí $\pi/2$ bodu
$U_{p-p}$	Napětí špička-špička
$v$	Vibrační kvantová čísla
$x_i$	Pomocný rozměr měřených veličin

---

$\alpha$	Polarizovatelnost
$\epsilon_{ij}$	Tenzor permitivity
$\varphi$	Fáze elektromagnetické vlny
$\Delta\varphi$	Fázový rozdíl elektromagnetických vln
$\lambda$	Vlnová délka
$\nu$	Frekvence
$\nu_0$	Frekvence budícího záření
$\nu_R$	Frekvence rozptýleného záření
$\nu_{vib}$	Vibrační frekvence

---

## Obsah:

<b>1. Úvod</b>	...	...	...	...	...	...	...	...	<b>10</b>
<b>2. Základní vlastnosti krystalických látek a jejich popis</b>	...	...	...	...	...	...	...	...	<b>11</b>
2.1 Piezoelektrický jev	...	...	...	...	...	...	...	...	11
2.2 Popis elastických, dielektrických a piezoelektrických látek	...	...	...	...	...	...	...	...	12
2.2.1 Zkrácené indexové značení	...	...	...	...	...	...	...	...	12
2.2.2 Materiálové koeficienty	...	...	...	...	...	...	...	...	12
2.3 Fázové přechody	...	...	...	...	...	...	...	...	13
2.4 Optické vlastnosti krystalů	...	...	...	...	...	...	...	...	15
2.4.1 Polarizace světla	...	...	...	...	...	...	...	...	15
2.4.2 Světlo v anizotropním prostředí	...	...	...	...	...	...	...	...	16
2.5 Krystaly PZN-PT a PMN-PT	...	...	...	...	...	...	...	...	16
2.5.1 Relaxory, perovskity	...	...	...	...	...	...	...	...	18
2.5.2 Výroba a polarizace krystalů PZN-PT a PMN-PT	...	...	...	...	...	...	...	...	20
2.5.3 Použité krystaly PZN-PT a PMN-PT a jejich příprava	...	...	...	...	...	...	...	...	21
<b>3. Laserová interferometrie</b>	...	...	...	...	...	...	...	...	<b>24</b>
3.1 Základ laserové interferometrie	...	...	...	...	...	...	...	...	24
3.2 Měřicí soustava	...	...	...	...	...	...	...	...	25
3.2.1 Optická část měřicí soustavy	...	...	...	...	...	...	...	...	25
3.2.2 Měřicí přístroje	...	...	...	...	...	...	...	...	27
3.2.3 Nastavení měřicí soustavy	...	...	...	...	...	...	...	...	29
3.3 Vztah pro výpočet piezoelektrických koeficientů	...	...	...	...	...	...	...	...	30
3.4 Teplotní komůrka a její regulace	...	...	...	...	...	...	...	...	31
<b>4. Ramanova spektroskopie</b>	...	...	...	...	...	...	...	...	<b>33</b>
4.1 Princip Ramanovy spektroskopie	...	...	...	...	...	...	...	...	33
4.2 Analýza a interpretace Ramanových spekter	...	...	...	...	...	...	...	...	35
4.3 Měřicí soustava	...	...	...	...	...	...	...	...	36
<b>5. Polarizační mikroskopie</b>	...	...	...	...	...	...	...	...	<b>39</b>
5.1 Pozorování se dvěma polarizačními filtry	...	...	...	...	...	...	...	...	40
5.2 Doménové stavy	...	...	...	...	...	...	...	...	41
5.3 Měřicí soustava	...	...	...	...	...	...	...	...	42
<b>6. Experimentální výsledky</b>	...	...	...	...	...	...	...	...	<b>44</b>
6.1 Teplotní závislosti koeficientů $d_{31}$ a $d_{33}$ krystalů PMN-PT a PZN-PT	...	...	...	...	...	...	...	...	44
6.1.1 PMN-PT č.5	...	...	...	...	...	...	...	...	44
6.1.2 PMN-PT č.6	...	...	...	...	...	...	...	...	46
6.1.3 PMN-PT č.7	...	...	...	...	...	...	...	...	47
6.1.4 PMN-PT č.8	...	...	...	...	...	...	...	...	47
6.1.5 PZN-PT č.7	...	...	...	...	...	...	...	...	48
6.1.6 PZN-PT č.8	...	...	...	...	...	...	...	...	50
6.2 Teplotně závislá Ramanova spektra krystalů PMN-PT a PZN-PT	...	...	...	...	...	...	...	...	50
6.2.1 PMN-PT č.15	...	...	...	...	...	...	...	...	51
6.2.2 PZN-PT č.4	...	...	...	...	...	...	...	...	54

---

6.3 Snímky z polarizačního mikroskopu krystalů PMN-PT a PZN-PT	...	56
6.3.1 PMN-PT č.15	... ..	56
6.3.2 PZN-PT č.4	... ..	57
6.4 Zhodnocení naměřených výsledků	... ..	57
<b>7. Chyby měření</b>	... ..	<b>61</b>
7.1 Chyby optické soustavy	... ..	61
7.2 Chyby měřicích přístrojů	... ..	61
<b>8. Závěr</b>	... ..	<b>63</b>
<b>Seznam použité literatury</b>	... ..	<b>64</b>
<b>Příloha</b>	... ..	<b>68</b>

## 1. Úvod

Piezoelektrické a feroelektrické materiály jsou v dnešní době velmi důležitou součástí technických, průmyslových a lékařských aplikací. Současný výzkum je zaměřen hlavně na nalezení materiálů s vhodnými fyzikálními vlastnostmi, které se dají využít pro různé aplikace, a na důkladné prozkoumání těchto materiálů za různých podmínek.

Piezoelektrické krystaly, které jsou zkoumány v této práci jsou založené na perovskitových oxidech olova  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  (PZN-PT) a  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT). Tyto krystaly jsou v poslední době předmětem intenzivního výzkumu. Důvodem jsou jejich neobyčejně velké elektromechanické a piezoelektrické vlastnosti ( $k_{33}>90\%$  a  $d_{33}>2000$ ). I přesto, že je obtížné spojit jejich dobrou homogenitu s rozumnou velikostí, jsou to perspektivní materiály pro využití v různých aplikacích. Zkoumané materiály jsou považovány za další generaci materiálových snímačů [1]. Byly vyvinuty a vyvíjí se různé pokročilé aplikace jako je 3D ultrazvuk, různé typy hydrofonů pro komunikaci pod vodou, akční členy, MEMS zařízení atd.

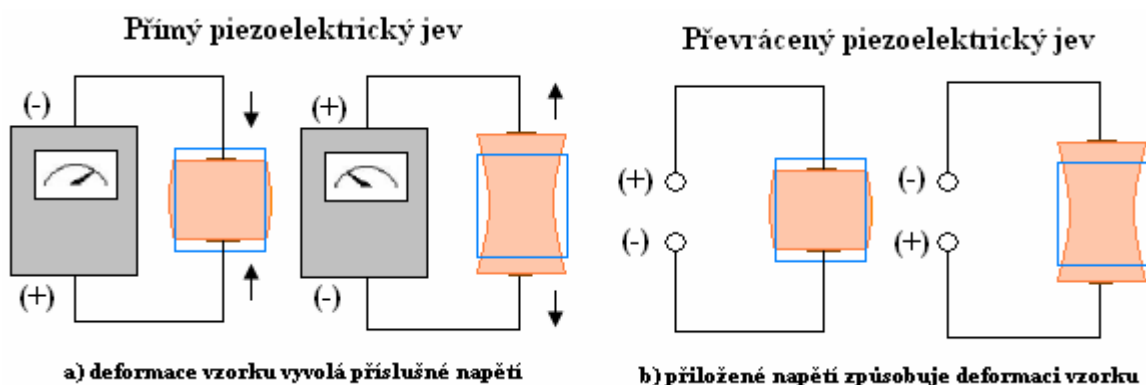
V posledních letech se výzkumné úsilí směřovalo na porozumění fázových stavů, doménových struktur, přepínání polarizace a na fázové přechody. Výjimečné vlastnosti relaxorů totiž těsně souvisí s jejich fází a doménovými stavy [2]. Složitost domén a aktivita fází vede k nelineární elektromechanické odezvě a narušuje spolehlivost (hysterezní ztráty, únava materiálu až prasknutí). Navíc aplikace teploty, elektrického pole a tlaku vede k přepínání polarizace a fázovým přechodům, které mohou dramaticky změnit elektromechanické vlastnosti těchto krystalů, stejně jako navodit praskání a únavu materiálu. Proto výzkum domén, fázových struktur, přepínání polarizace a fázových přechodů doprovází vývoj těchto materiálů a jejich aplikací.

Diplomová práce se zaměřuje na prozkoumání těchto významných materiálů v širokém teplotním rozsahu. Pro tento účel jsou zvoleny tři měřicí metody (laserová interferometrie, Ramanova spektroskopie a polarizační mikroskopie), které jsou vhodné pro studium relaxorů a navíc umožní srovnání výsledků. Výsledky umožní porozumět v jakých fázích, při určitých teplotách, se můžou zkoumané krystaly nacházet a při jakých teplotách dochází k fázovým přechodům. Získané výsledky mohou pomoci při dalším výzkumu těchto piezoelektricky aktivních látek a posloužit při jejich využití v technických aplikacích. Znalost teplotních charakteristik piezoelektrických vlastností je v těchto případech velice důležitá.

## 2. Základní vlastnosti piezoelektrických látek a jejich popis

### 2.1 Piezoelektrický jev

Jako piezoelektrické označujeme látky, u kterých mechanická deformace vyvolá elektrickou polarizaci a nebo naopak elektrické pole vyvolá mechanické napětí nebo deformaci látky. Vznik elektrické polarizace vyvolané mechanickým namáháním nazýváme přímým piezoelektrickým jevem. Vznik mechanického napětí nebo deformace vyvolaných elektrickým polem nazýváme převráceným piezoelektrickým jevem. U přímého piezoelektrického jevu se vlivem deformace ionty opačných nábojů posunou v krystalové mřížce tak, že elektrická těžiště záporných a kladných iontů, která v nezdeformovaném krystalu souhlasí, se od sebe vzdálí. Na určitých plochách krystalu se objeví elektrický náboj. Při převráceném piezoelektrickém jevu působí vnější elektrické pole posunutí iontů, což vede k deformaci krystalu.



Obr. 2.1: Přímý a převrácený piezoelektrický děj.

Piezoelektrický jev je podmíněn tím, že krystalická látka nesmí mít střed symetrie. Tuto podmínku splňuje 21 krystalových tříd ze 32 možných. Výjimkou je krystalická třída 432, která sice nemá střed symetrie, ale vzhledem k tomu, že prvky symetrie mají symetrické rozložení, piezoelektrický jev také nevykazuje. Piezoelektrický jev tedy vykazuje 20 krystalových struktur.

V současnosti je využití piezoelektriny velice všestranné. Používají se zejména piezoelektrické rezonátory, dále pak je tento jev využíván u řady různých senzorů. Například senzory sil, deformace, teploty a další. Piezoelektrické elementy se mohou používat také jako akční členy pro různé mikroposuvy a existuje celá řada dalších aplikací.

## 2.2 Popis elastických, dielektrických a piezoelektrických vlastností látek

### 2.2.1 Zkrácené indexové značení

Krystalické látky jsou anizotropní tělesa (uspořádání stavebních částic v krystalových strukturách a vzdálenosti mezi nimi jsou obecně v různých směrech různé). K jejich popisu se používají tenzory. Počet složek tenzoru závisí na jeho řádu, proto tenzor  $n$ -tého řádu má  $3^n$  různých složek. Vzhledem k tomu, že krystalické látky vykazují symetrie, které počet nezávislých složek snižují a umožňují záměny mezi tenzorovými indexy. Pro tuto skutečnost se zavádí zkrácené indexové značení, které sdružuje vždy dvojici indexů v jeden podle následující tabulky (tab. 2.1).

i j (kl)	1 1	2 2	3 3	2 3, 3 2	1 3, 3 1	1 2, 2 1
$\lambda$ ( $\mu$ )	1	2	3	4	5	6

Tab. 2.1: Zkrácené indexové značení

### 2.2.2 Materiálové koeficienty

Základní elektromechanické vlastnosti materiálů jsou dány elastickými, piezoelektrickými a dielektrickými vlastnostmi.

Tenzor elastických konstant je značen symbolem  $s_{\lambda\mu}$  a vyjadřuje poměr deformace  $S_\lambda$  a elastického napětí  $T_\mu$ .

$$S_\lambda = s_{\lambda\mu} \cdot T_\mu . \quad (2.1)$$

Tenzor piezoelektrických konstant  $d_{i\mu}$  vyjadřuje u přímého piezoelektrického jevu poměr mezi elektrickou indukcí  $D_i$  a mechanickým napětím  $T_\mu$ .

$$D_i = d_{i\mu} \cdot T_\mu . \quad (2.2)$$

U převráceného piezoelektrického jevu je to pak poměr mezi deformací  $S_\lambda$  a intenzitou elektrického pole  $E_i$ .

$$S_\lambda = d_{i\lambda} \cdot E_i . \quad (2.3)$$

Dielektrické vlastnosti materiálů vyjadřuje tenzor permitivity  $\varepsilon_{ij}$ , který můžeme charakterizovat jako poměr elektrické indukce  $D_i$  a intenzity elektrického pole  $E_j$ .

$$D_i = \varepsilon_{ij} \cdot E_j . \quad (2.4)$$

K souhrnnému popisu elastických, piezoelektrických a dielektrických vlastností piezoelektrických látek, lze při zanedbání tepelných jevů a omezení se na pouze děje izotermické a adiabatické, psát lineární stavové rovnice ve tvaru

$$\begin{aligned} S_\lambda &= s_{\lambda\mu}^E \cdot T_\mu + d_{j\lambda} \cdot E_j \\ D_i &= d_{i\mu} \cdot T_\mu + \varepsilon_{ij}^T \cdot E_j . \end{aligned} \quad (2.5)$$

Ke konci této kapitoly ještě zmíním, že existují i jiné tvary lineárních stavových rovnic. Tato skutečnost je dána tím, že piezoelektrický koeficient  $d_{i\mu}$  není jediný, který se používá pro popis piezoelektrických vlastností látek. Podrobnosti lze nalézt v pracích [3,4]. Na konec této podkapitoly je třeba pro úplnost říci, že pro výše uvedené vztahy bylo použito zkrácené indexové značení popsané v kapitole 2.2.1. Indexy  $i, j$  nabývají hodnot 1 až 3 a indexy  $\lambda, \mu$ , hodnot 1 až 6.

## 2.3 Fázové přechody

Fázový přechod, též fázová přeměna, je přeměna jedné fáze v jinou, aby nastal stav termodynamické rovnováhy, která byla porušena vlivem vnějších sil. Fáze je část termodynamické soustavy, která je fyzikálně i chemicky homogenní a od ostatní části soustavy je oddělena ostrým fázovým rozhraním za předpokladu, že nepůsobí vnější síly. Fázovým rozhraním rozumíme myšlenou plochu, která odděluje dvě fáze. Vlastností fázového přechodu je nečekaně náhlá změna v jedné nebo i více fyzikálních vlastnostech.

Pro rovnováhu fází ve vícefázové soustavě platí Gibbsovo pravidlo fází, též Gibbsův zákon fází. Toto kritérium termodynamické rovnováhy fází ve vícefázových soustavách je vyjádřeno vztahem mezi počtem termodynamických stupňů volnosti soustavy  $v$ , počtem fází  $f$  a počtem nezávislých složek  $s$  v rovnovážné heterogenní soustavě, na kterou z vnějších faktorů působí jen tlak a teplota:

$$v = s - f + 2 . \quad (2.6)$$

Počet (termodynamických) stupňů volnosti soustavy  $v$  je dán nejmenším počtem nezávislých parametrů, jimiž je jednoznačně určen stav soustavy, tj. počtem přeměněných intenzivních veličin. Složkami soustavy rozumíme chemicky čisté látky z nichž lze danou soustavu fází složit.



Fázový přechod dělíme podle Ehrenfesta na fázový přechod prvního druhu a druhého druhu (řádu). Pro fázový přechod platí, že při dané teplotě a tlaku a stejné hmotnosti látky jsou si volné entalpie obou fází rovny:

$$G_1(p, T) = G_2(p, T), \quad (2.7)$$

tj. volná entalpie soustavy jako celku se při přeměně látky z jedné fáze do druhé (při fázovém přechodu) nezmění.

Pro fázový přechod prvního druhu se první derivace volné entalpie pro obě fáze liší:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V. \quad (2.8)$$

Fázový přechod prvního druhu je charakterizován tím, že se při teplotě fázového přechodu skokem mění vnitřní energie látky a měrný objem, dochází při něm k přijímání nebo k odevzdání tepla fázového přechodu. Mezi fázové přeměny prvního druhu patří všechny změny skupenství (tání, tuhnutí, kondenzace, var a vypařování, sublimace a desublimace).

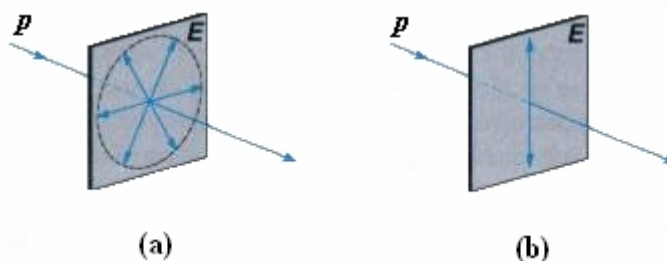
V případě, že je první derivace volné entalpie pro obě fáze nulová, jedná se o fázový přechod druhého druhu. Při tomto přechodu se nemění měrný objem látky, látka nepřijímá ani neodevzdává teplo fázového přechodu. Mění se při něm skokem charakteristické veličiny dané látky. V bodě přechodu se mění součinitel teplotní roztažnosti, měrná tepelná kapacita, stlačitelnost, elektrický odpor atd. Studium fázových přechodů druhého druhu je poměrně mladým oborem a jednou z nejdynamičtější se rozvíjející vědní disciplínou moderní fyziky. Typickým příkladem fázového přechodu je přechod pevné feromagnetické látky v paramagnetickou látku při Curiově teplotě.

Fázových přechodů je celá řada. V této práci jsem pozoroval fázové přechody v krystalech. Krystal má pevné skupenství, v němž je celková kinetická energie částic menší než celková energie jejich vzájemného působení. Částice jsou v něm uspořádány dlouhodobě a mají dalekodosahové uspořádání. Při zahřívání nebo ochlazování krystalů dochází při určité teplotě k přeměně fáze a tedy k fázovému přechodu. Jedná se o přechod mezi dvěma různými krystalovými soustavami. Například přechod z krystalové struktury tetragonální do krystalové struktury kubické. Podrobný popis krystalových struktur je uveden v pracích [5,6,7].

## 2.4 Optické vlastnosti krystalů

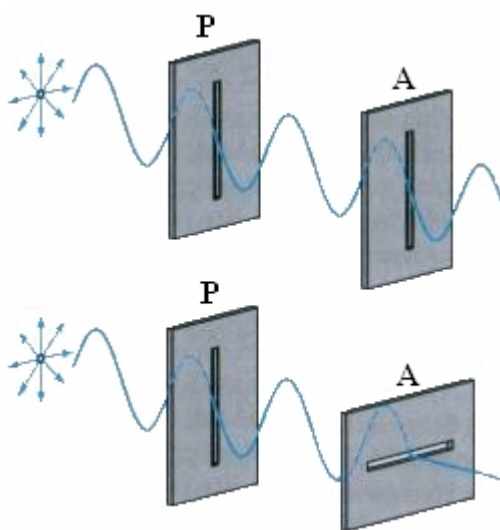
### 2.4.1 Polarizace světla

Světlo je příčné elektromagnetické vlnění. Vektor intenzity  $E$  elektrického pole je vždy kolmý na směr, kterým se vlnění šíří. V rovině kolmé k paprsku přirozeného světla se směr vektoru  $E$  nahodile mění (obr. 2.2a). Takové světelné vlnění označujeme jako nepolarizované světlo. Světelné vlnění, jehož vektor  $E$  kmitá stále v jednom směru, je lineárně polarizované světlo (obr. 2.2b). Další speciální případy polarizace jsou eliptická a kruhová polarizace.



Obr. 2.2: Kmitavé roviny nepolarizovaného (a) a lineárně polarizovaného světla (b).

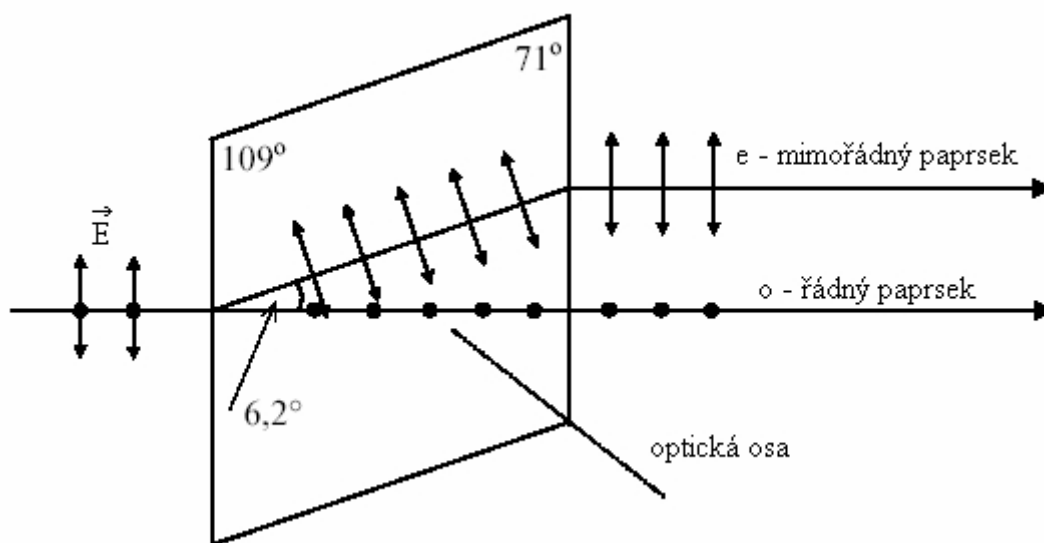
Přirozené světlo lze různými způsoby měnit na světlo polarizované. Základními způsoby provedení lineární polarizace jsou polarizace odrazem a lomem, polarizace absorpcí a polarizace dvojlomem. Polarizované světlo se nijak od světla přirozeného neliší. K tomu, abychom určili orientaci roviny polarizovaného světla, je využíváno zařízení zvané analyzátor, který je součástí polarizačního mikroskopu (viz kap. 5). Ten tvoří vhodný polarizační prostředek, který propouští světlo jen s určitou orientací kmitové roviny.



Obr. 2.3: Funkce polarizátoru a analyzátoru.

### 2.4.2 Světlo v anizotropním prostředí

Minerály patřící do soustav s nižší souměrností než kubickou jsou opticky anizotropní a světlo se v nich šíří v různých směrech různou rychlostí. Nejrozšířenější skupinou přirozeně anizotropních látek jsou krystaly, kromě krystalů kubické soustavy. V opticky anizotropním prostředí závisí rychlost světla na směru jeho šíření a na polarizaci. V důsledku toho se světelný paprsek v anizotropním prostředí rozdělí obecně na dva paprsky, které mají různé vlastnosti, a tedy u minerálů anizotropních dochází při průchodu světelného svazku k dvojlomu (viz obr. 2.4).



Obr. 2.4: Paprsek světla dopadající na anizotropní prostředí (krystal islandského vápence).

Přirozené světlo dopadá na klenec. Při průchodu vzniknou dva paprsky, které se šíří různými směry. Na výstupu jsou oba vzájemně posunuté a rovnoběžné s dopadajícím paprskem. Dva paprsky vznikají i při kolmém dopadu. Jeden paprsek se šíří stejně jako v izotropním prostředí, a proto se nazývá řádný (ordinární). Tento paprsek splňuje zákon lomu a jeho rychlost nezávisí na směru šíření. Druhý paprsek je posunutý, neřídí se zákonem lomu a nazývá se mimořádný (extraordinární).

## 2.5 Krystaly PZN-PT a PMN-PT

PZN-PT a PMN-PT jsou monokrystaly s obecným vzorcem  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PMN-PT) a  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PZN-PT). Jedná se o tuhý roztok relaxorů s  $\text{PbTiO}_3$ , tzn. s PT. Tyto krystaly vykazují obrovské piezoelektrické koeficienty ( $d_{33} > 2000$ ) a vysoký součinitel elektromechanické vazby ( $k_{33} > 90\%$ ) [2,8].

Kvůli jejich elektromechanické vazbě jsou tyto piezoelektrické materiály široce využívány v senzorech, akčních členech a snímačích. Mají nadřazené dielektrické a elektromechanické vlastnosti ve srovnání s dalšími piezoelektrickými keramikami a monokrystaly. Jsou považovány za další generaci materiálových snímačů, senzorů a akčních členů [1,2]. Jsou vyvinuty a dále se vyvíjí pro různé pokročilé aplikace jako je 3-D ultrazvuk, komunikace pod vodou (hydro-phone), MEMS zařízení a další.

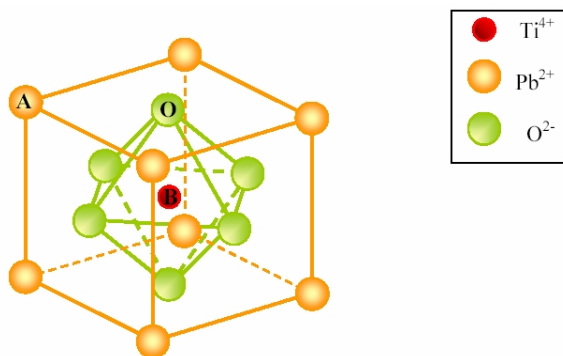
Porozumění vztahů mezi strukturou a jejich obrovskými piezoelektrickými vlastnostmi tuhých relaxorů PZN-PT a PMN-PT je extrémně náročný úkol. V posledním desetiletí bylo sepsáno mnoho publikací na toto téma, ale názory a důsledky vysokých piezoelektrických vlastností se liší. Proto uznávaný fyzik přes relaxory Matthew Davis udělal rozsáhlou rešerši (250 publikací) a sepsal vlastní publikaci o těchto materiálech [1], kde popisuje tři nejvýznamnější modely pro PZN-PT a PMN-PT vykazující tak velké piezoelektrické vlastnosti.

- 1) Monoklinické fáze přítomné v morfotropní fázové hranici jsou odpovědné za to, že dovolí nebo přinejmenším usnadní rotaci polarizace. Tvoří „strukturální mosty“ mezi směry (111) a (001) popřípadě mezi (111) a (110).
- 2) Silná rotace polarizace je vysvětlena velkým piezoelektrickým střižným koeficientem z nulových polí rombohedrální (R) nebo ortorombické (O) fáze kvůli blízké degradaci v morfotropní fázové hranici (MPB) a vnitřní měkkosti relaxorů. Nulová pole monoklinické souměrnosti jsou vysvětlena zbytkovými zdeformovanými fázemi R a O za přítomnosti vnitřních pnutí nebo silových polí.
- 3) Monoklinické fáze jsou složeny z velmi jemných „narozených dvojčat“ z rombohedrálních a tetragonálních domén. Tento model „adaptivních fází“ je založený na ferroelastických martenzitech. Velké elektrické pole indukuje vnější rázy, které vyplývají z progresivního přepínání těchto „narozených nano-dvojčat“. Snadnost rotace vektoru polarizace je tak vysvětlena vysokou pohyblivostí doménových stěn.

Jak píše M. Davis výše uvedené modely zůstávají vzájemně usmířující a nevylučují se. Samozřejmě není vyloučeno, že různé modely by mohly být aktivní v jistých složeních, ale v jiných už ne.

### 2.5.1 Relaxory, perovskity

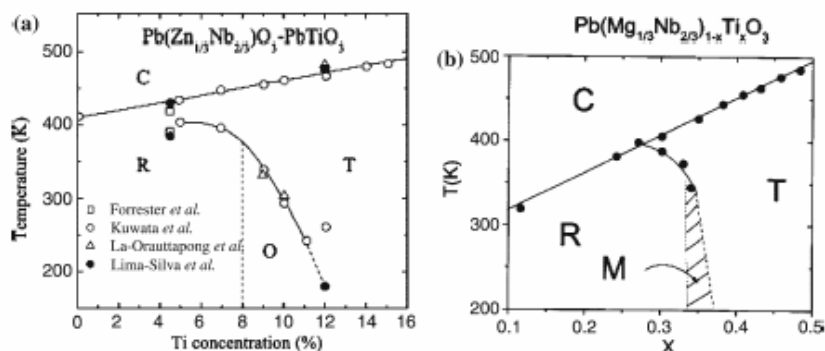
Relaxory jsou látky, jejichž relativní permitivita závisí na frekvenci přiloženého elektrického pole a také na teplotě. Relaxory jsou sloučeniny s obecným vzorcem  $\text{Pb}(\text{B}', \text{B}'')\text{O}_3$ , kde  $\text{B}'$  je nízkovalenční kladný iont (např.  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) a  $\text{B}''$  je vysokovalenční kladný iont (např.  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ). V praxi se používají tuhé roztoky těchto relaxorů s tzv. perovskity. Obecný vzorec perovskitů můžeme napsat jako  $\text{ABO}_3$ , kde písmenem A je označen velký kladný iont (např.  $\text{Pb}^{2+}$ ) a písmenem B středně velký kationt ( $\text{Ti}^{4+}$ , nebo  $\text{Zr}^{4+}$ ). Na obrázku 2.5 je přímo znázorněna perovskitovská struktura  $\text{PbTiO}_3$ . Jak je vidět tato struktura je ideálně kubická se středem symetrie. Tato struktura nastává při teplotách vyšších než je Curieova teplota.



Obr. 2.5: Poloha iontů perovskitovské struktury  $\text{PbTiO}_3$  v kubické fázi. Převzato [9].

Pod Curieovou teplotou, tedy při poklesu teploty, dojde k vysunutí středového kationtu  $\text{Ti}^{4+}$  mimo středovou polohu. Elementární buňka tak ztratí střed symetrie. Všechny elementární buňky, jejichž ionty se vychýlí přibližně jednotným směrem, vytvoří doménu. Více v kapitole 2.5.2.

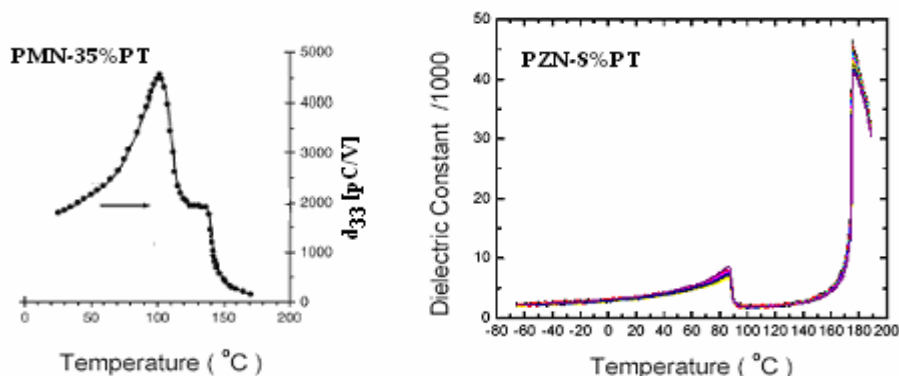
Reprezentativními materiály těchto tuhých roztoků relaxorů s perovskity jsou právě již zmiňované krystaly PZN-PT a PMN-PT. Čisté PZT jsou feroelektrické a za pokojové teploty mají rombohedrální strukturu (3m). PT je za pokojové teploty také feroelektrické a se strukturou tetragonální (4mm). Jejich fázové diagramy jsou na obrázku 2.6. Jak je vidět z obrázku vlastnosti těchto krystalů jsou výrazně ovlivněny molárním poměrem obou složek tuhého roztoku.



Obr. 2.6: Fázové diagramy PZN-PT a PMN-PT. Převzato [2].

Při pohledu na fázové diagramy je patrné, že rombohedrální (R), (případně ortorombická (O)) a tetragonální (T) fáze, ve kterých se může tuhý roztok PZN-PT a PMN-PT nacházet, odděluje morfotropní fázová hranice (MPB). Blízko této hranice se tuhé roztoky krystalů vyrábějí. Ukazuje se [9], že pro PZN-PT je to  $8 \div 10\% \text{PT}$  a pro PMN-PT je to  $28 \div 35\% \text{PT}$ . Krystaly pak vykazují vysoké dielektrické a piezoelektrické vlastnosti. Proč se tak děje je popsáno výše, viz. tři modely M. Davis.

Protože krystaly měřené v této diplomové práci mají složení 0.92 PZN-0.08 PT a 0.71 PMN-0.29 PT z diagramu lze odhadnout, že krystaly budou při zvyšování teploty procházet dvěma fázovými přechody. Nejprve z fáze rombohedrální do tetragonální a poté z tetragonální do kubické. Přičemž se nevylučuje, že při určitých teplotách mohou spolu jednotlivé fáze koexistovat. Tuto domněnku podporují práce [10,11]. Pro názornost fázových přechodů a porovnání mých naměřených hodnot jsou na obrázku 2.7 uvedeny výsledky teplotní závislosti dielektrické konstanty pro PMN-PT [12] a pro PZN-PT [13]. Další studie těchto krystalů pro porovnání jsou v pracích [14,15]. Ramanovou spektroskopií na relaxorech PZN-PT a PMN-PT se zabývají práce [16,17,18]. Doménové inženýrství a polarizační mikroskopii na těchto krystalech popisují práce [8,19,20].



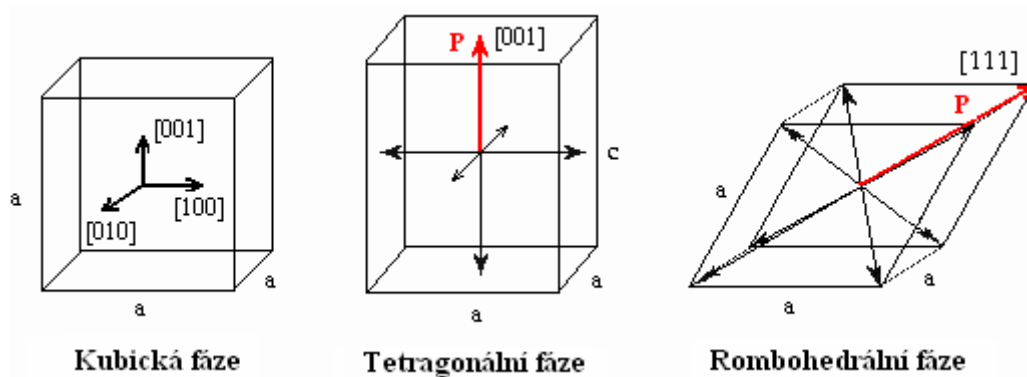
Obr. 2.7: Teplotní závislosti dielektrické konstanty pro PMN-PT [12] a PZN-PT [13].

### **2.5.2 Výroba a polarizace krystalů PZN-PT a PMN-PT**

Pro přípravu monokrystalů existuje řada metod. Například: Czochralského, Stockbargerova a Bridgmanova metoda, zonální tavení, Verneuilova metoda, hydrotermální metoda, pěstování krystalů z roztoku, gelu, plynné fáze atd. Krystaly PMN-PT a PZN-PT se vyrábějí několika způsoby. U klasické techniky roste krystal z nasyceného roztoku a promícháváním je zajištěna homogenní koncentrace. Czochralského metoda spočívá v pomalém tažení zárodku krystalu z taveniny rychlostí několika milimetrů za den. Do roztavené látky v kelímku se ponoří monokrystalický zárodek z téže látky se stejnou krystalografickou orientací jakou má mít vznikající monokrystal. Ponořením se teplota vyrovná tak, aby se zárodek netavil, ale aby na něm narůstal monokrystal vodného průměru, ten se pak tažným zařízením pomalu z taveniny vytahuje směrem vzhůru a krystal narůstá směrem dolů. U Bridgemanovy metody je vytvářen gradient teploty a použitím přísady označované “flux” se zamezí rozložení některých látek ještě před vznikem taveniny. Rozhraní pevné a kapalné fáze je posunováno pohybem topné pece. Z vypěstovaných krystalů jsou poté vyříznuty hranolky s různými orientacemi. Na volbě těchto orientací závisí celkové piezoelektrické vlastnosti krystalů.

Takto vyrobené krystaly PZN-PT a PMN-PT se jeví jako nepiezoelektrické, musí se zpolarizovat. Je totiž nutné „srovnat“ směry spontánních polarizací v jednotlivých doménách. Směry spontánních polarizací jsou pevně určeny krystalografickou orientací domén a je jich konečně mnoho. V praxi se polarizace provádí výhradně elektrickým polem, což lze dobře provádět nanesením elektrod na krystal. Elektrické pole používané k polarizaci je typické 2 až 4 kV/mm.

Při polarizaci dochází k uspořádání doménové struktury tak, aby polární osy krystalů odpovídaly směru, který je nejbližší směru přiloženého elektrického pole. Domény jsou jakési prostorově ohraničené útvary, které mají stejný směr vektoru spontánní polarizace. Přepolarizace jednotlivých domén probíhá dvěma způsoby. Jednak růstem domén, jejichž vektor spontánní polarizace svírá s vektorem působícího elektrického pole malý úhel. Druhý přepolarizační způsob je nukleace, při níž se uvnitř nevýhodně orientovaných domén vytvářejí nové, výhodněji orientované domény. Vytvořené domény zpravidla dále rostou, až nevýhodná orientace v původní doméně vymizí. Jak je vidět na obrázku 2.8 v tetragonální fázi je šest možných směrů spontánní polarizace a ve fázi rombohedrální osm.



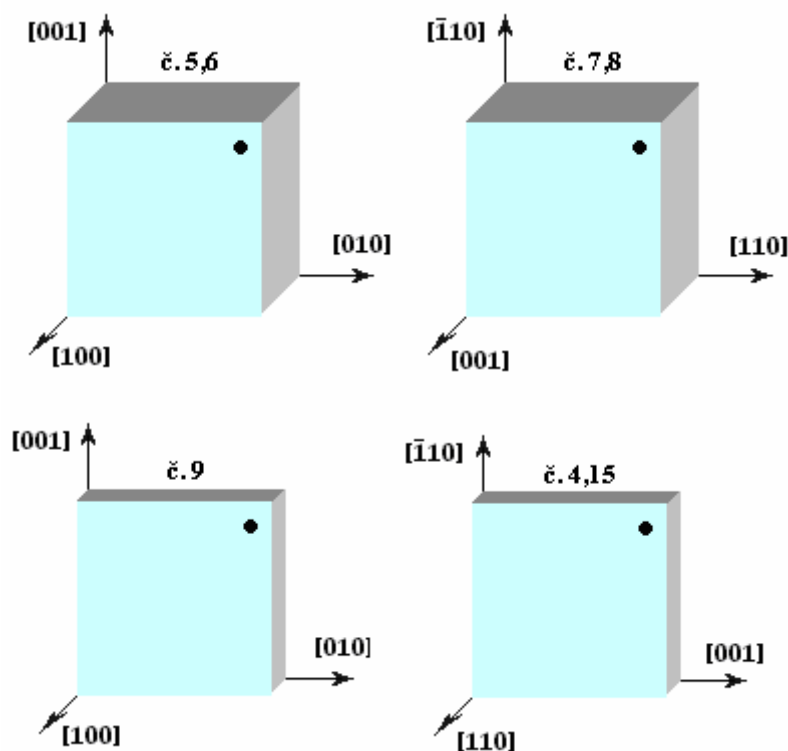
Obr. 2.8: Orientace spontánních polarizací v tetragonální a rombohedrální fázi vzhledem ke kubické fázi.

Vlastní polarizace může být tedy uskutečněna v různých směrech. Ukazuje se [2,21], že krystal zpolarizovaný v rombohedrální fázi ve směru (001) a (110) má extrémně velké piezoelektrické vlastnosti a je velmi stabilní ve feroelektrických vlastnostech, přestože tyto směry nejsou směrem z žádné z dovolených spontánních polarizací v rombohedrální fázi. Krystal přechází do vícedoménových stavů. Je to způsobeno skutečností, že polarizační pole svírá s polárními osami úhel zhruba  $45^\circ$ . Jak je dokázáno v [2], krystaly polarizované ve směru (001) vykazují nejvyšší koeficienty  $d_{33}$ , zatímco krystaly polarizované ve směru (110) vykazují vysoké příčné piezoelektrické koeficienty  $d_{31}$  a  $d_{32}$ .

### 2.5.3 Použité krystaly PZN-PT a PMN-PT a jejich příprava

Pro jednotlivé metody měření byly poskytnuty různé tvary krystalů PZN-PT a PMN-PT s různými orientacemi. Pro měření piezoelektrických koeficientů se používaly krystaly PMN-PT č. 5 a 6 s orientací (100)/(010)/(001) a krystaly PZN-PT, PMN-PT č.7 a 8 s orientací (110)/(-110)/(001). Všechny tyto vzorky mají tvar krychle o rozměrech  $4,9 \times 4,9 \times 4,9 \text{ mm}^3$ . Z důvodů tloušťky krystalů byly pro metodu Ramanovy spektroskopie a polarizační mikroskopie použity krystaly PZN-PT č.9, PZN-PT č.4 a PMN-PT č.15. Vzorek č.9 má rozměr  $4,9 \times 4,9 \times 0,68 \text{ mm}^3$  s orientací (100)/(010)/(001). Vzorky č.4 a č.15 mají orientaci (110)/(001)/(-110) a rozměr  $5 \times 2,2 \times 0,9 \text{ mm}^3$ , respektive  $4,9 \times 4,9 \times 0,85 \text{ mm}^3$ . Všechny orientace použitých vzorků jsou znázorněny na obrázku 2.9. Složení krystalů bylo u všech případů 0,92 PZN-0,08 PT a 0,71 PMN-0,29 PT.



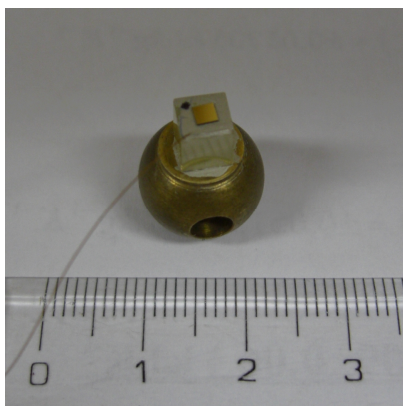


Obr. 2.9: Orientace výřezu použitých vzorků.

Protože v průběhu měření došlo mnohokrát k zahřátí krystalů nad Curieovu teplotu, byly všechny vzorky opakovaně zpolarizovány. Polarizace proběhla ve všech případech za pokojové teploty elektrickým polem 400V/mm po dobu 20 minut. Směr polarizace byl ve všech případech (001) za účelem vysokých hodnot piezoelektrických koeficientů  $d_{33}$  a  $d_{31}$ . Jen vzorky PMN-PT č.15 a PZN-PT č.4 byly polarizovány ve směru (110). Tyto vzorky, ale nebyly používány pro měření piezoelektrických koeficientů. Data provedených polarizací jednotlivých vzorků a jejich historie je zdokumentována v příslušných polarizačních protokolech, který má každý vzorek veden.

Takto připravené vzorky po odstranění elektrod mohly být použity k měření Ramanových spekter a k pozorování pod polarizačním mikroskopem. K měření piezoelektrických koeficientů metodou laserové interferometrie musely být vzorky ještě dále připravovány. Příprava spočívala v přilepení pozlaceného zrcátka pro odraz laserového paprsku. Stříbrnou pastou se na již připravené elektrody na stěnách vzorku přichytily drátěné elektrody pro přívod budícího signálu. Dále byl vzorek zadní stěnou přilepen na ocelovou kuličku, aby bylo možné vzorek připevnit na speciálně vyrobený nosný stolek mikroiinterferometru. Přesná poloha vzorku byla pak nastavitelná

natáčením kuličky na ocelové hřídelce. Na obrázku 2.10 je takto připravený vzorek znázorněn.



Obr. 2.10: Připravený vzorek na nosné kuličce pro měření piezoelektrických koeficientů metodou laserové interferometrie.

### 3. Laserová interferometrie

#### 3.1 Základ laserové interferometrie

K měření malých posunutí nebo například teplotních roztažností se používá optická metoda zvaná laserová interferometrie. Metoda je založena na měření změny intenzity světla vzniklého ze dvou interferujících paprsků. Laserový paprsek se za pomoci děliče rozdělí na dvě větve. První se odráží od vzorku a druhá od referenčního zrcátka. Tyto paprsky se nechají na konci optické soustavy interferovat. Výsledný interferenční obrazec je pak dán vztahem:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(\Delta\varphi). \quad (3.1)$$

Přičemž  $\Delta\varphi$  je fázový rozdíl mezi paprsky a  $I_1, I_2$  jsou intenzity prvního a druhého paprsku. Fázový rozdíl  $\Delta\varphi$  je dán optickou dráhou prvního a druhého paprsku. Předpokládejme nyní, že  $I_1 = I_2 = I_0$ . Výslednou intenzitu pak můžeme přepsat do tvaru:

$$I = 2I_0(1 + \cos(\Delta\varphi)). \quad (3.2)$$

Výsledná intenzita  $I$  superponovaných vln při fázovém posunu  $\Delta\varphi$  je dána tabulkou 3.1.

$\Delta\varphi$	0	$\pi/2$	$\pi$	$3/2\pi$
$I$	$4I_0$	$2I_0$	0	$2I_0$

Tab. 3.1: Výsledná intenzita  $I$  v závislosti na fázovém rozdílu  $\Delta\varphi$ .

Nulovému fázovému rozdílu odpovídá konstruktivní a fázovému rozdílu  $\pi$  destruktivní interference. Budeme-li uvažovat, že jsou vlny vůči sobě posunuty o vzdálenost  $d$ , můžeme rovnici (3.2) upravit za pomoci vlnového vektoru  $k$ , kde  $k = \Delta\varphi/d = 2\pi/\lambda$ . Upravená rovnice má pak tvar:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(2\pi d / \lambda), \quad (3.3)$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka laserového paprsku. Rovnice (3.3) vyjadřuje možnost měřit posunutí řádově srovnatelná s vlnovou délkou použitelného světla. Optické zařízení, které umožňuje toto měření se nazývá interferometr. Více o laserové interferometrii a jejím využití v [4,22].

## 3.2 Měřicí soustava

Celá měřicí soustava je sestavena ve dvou oddělených místnostech. Optická část v zatemněné místnosti je umístěna na masivním žulovém stole, který zajišťuje stabilitu interferometru. Měřicí přístroje jsou umístěny ve vedlejší místnosti, kde se provádí samotné měření a zpracovávají se výsledky.

### 3.2.1 Optická část měřicí soustavy

Pro měření piezoelektrických koeficientů krystalů PZN-PT a PMN-PT v širokém rozsahu teplot byl v optické části použit modifikovaný Michelsonův laserový mikrointerferometr. Modifikace spočívaly v nahrazení polarizačního děliče nepolarizačním. Nahrazení bylo provedeno kvůli možnosti rozlepení polarizačního děliče při vyšších teplotách, neboť interferometr je vložen do teplotní komůrky. Dále pak byla vložena čtvrtvlnová destička do větve se vzorkem.

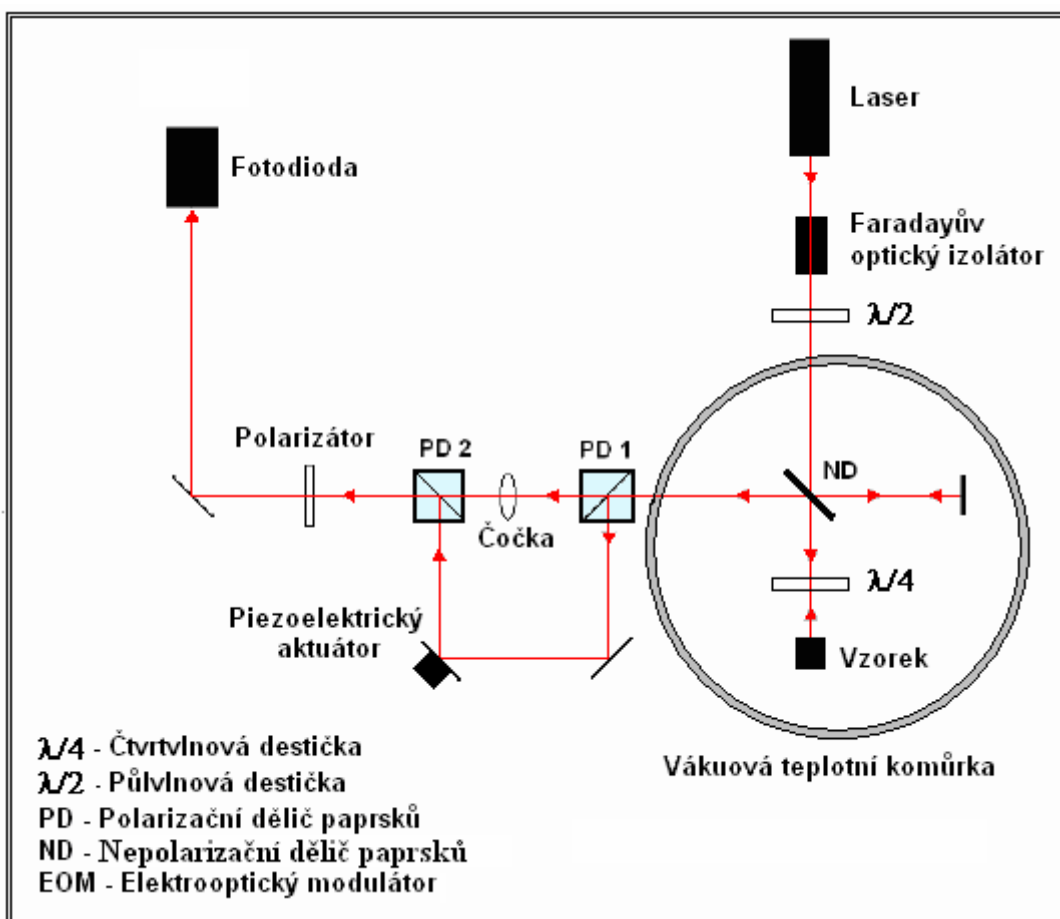
Jako zdroj světelných paprsků je použit He-Ne laser. Z něj vystupuje lineárně polarizovaný jednomódový laserový paprsek s nekonečnou koherentní délkou. Před vstupem paprsku do teplotní komůrky, kde je umístěn mikrointerferometr, je do dráhy paprsku umístěn Faradayův optický izolátor a půlvlnová destička. Faradayův optický izolátor zabraňuje odraženým nežádoucím laserovým paprskům k vrácení zpět do laseru a půlvlnová destička je použita ke stočení polarizační roviny.

Po průchodu paprsku Faradayovým optickým izolátorem a půlvlnovou destičkou vstupuje paprsek do teplotní komůrky s mikrointerferometrem. Zde se paprsek na nepolarizačním děliči dělí na dvě větve. Hlavní se vzorkem a větev referenční. Po průchodu hlavní větví se paprsek vlivem čtvrtvlnové destičky změní na kruhově polarizovaný. Po odrazu od vzorku změní orientaci na opačnou a po zpětném průletu čtvrtvlnovou destičkou má polarizaci kolmou k původní. Tedy vodorovně se zemí. V referenční větvi si paprsek zachovává stále stejnou polarizaci, jakou má po opuštění laseru. Tedy kolmou na zem. Teplotní komůrku opouštějí dva paprsky s navzájem kolmými polarizacemi, které dopadají na první polarizační dělič, který paprsky rozdělí.

Paprsek z referenční větve má polarizaci ve svislém směru a je tedy děličem odchýlen na zrcátko a z něj na piezoelektrický aktuátor. Pomocí piezoelektrického aktuátoru zajistíme nastavení fázového rozdílu mezi paprsky  $\pi/2$ . Způsob nastavení fázového rozdílu bude probrán v části 3.2.3. Z piezoelektrického aktuátoru je paprsek směřován na druhý polarizační dělič. Tam je sloučen s paprskem vycházejícím z větve

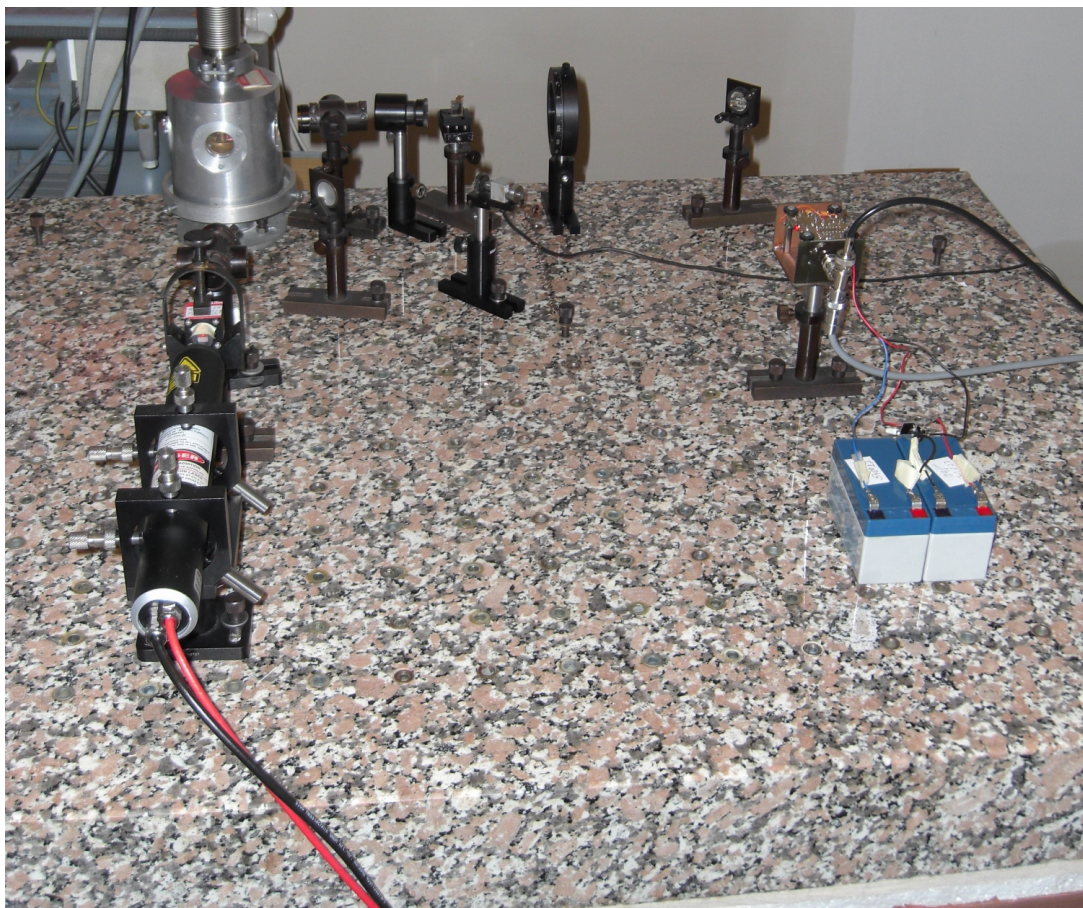
vzorku. Má polarizaci vodorovnou a tedy děličem 1 prochází přímo. Lineární polarizátor za polarizačním děličem 2 zajistí interferenci těchto dvou kolmých polarizací. Jejich interferenční obrazec je promítnut na fotodiodu. Z této interference paprsků lze pak vypočítat piezoelektrický koeficient vzorku, viz. kapitola 3.4.

Navrhnutá optická část za mikroiinterferometrem umožňuje fokusovat oba paprsky do jednoho bodu i při změně vzájemné polohy paprsků, která nastává při vyšších teplotách. Pro každé měření bylo nutné nové nastavení této optické části. Celé schéma optické měřicí soustavy je vidět na obr. 3.1 a na obr. 3.2 je přímo zobrazena reálná optická soustava v laboratoři laserové interferometrie.



Obr. 3.1: Optická část měřicí soustavy.

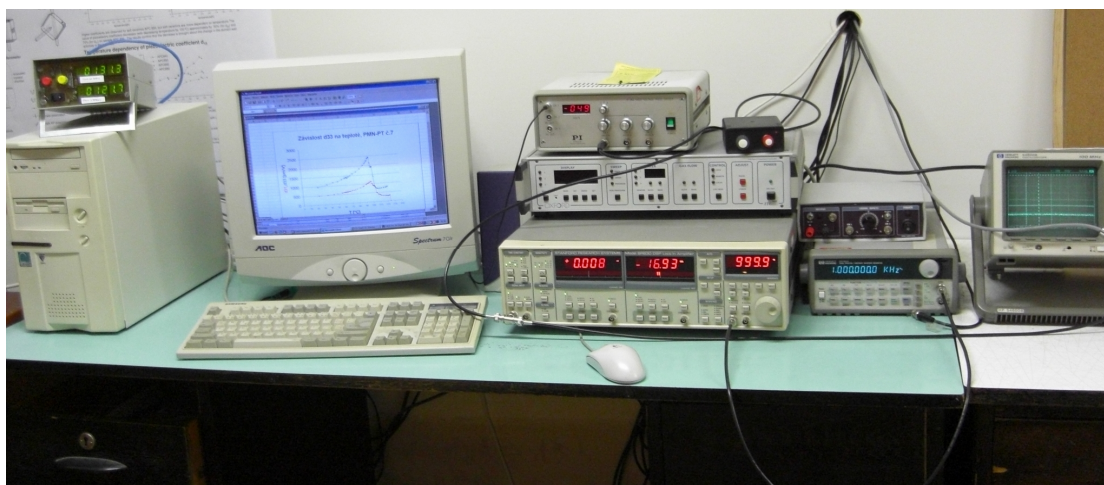




Obr. 3.2: Optická soustava v laboratoři laserové interferometrie.

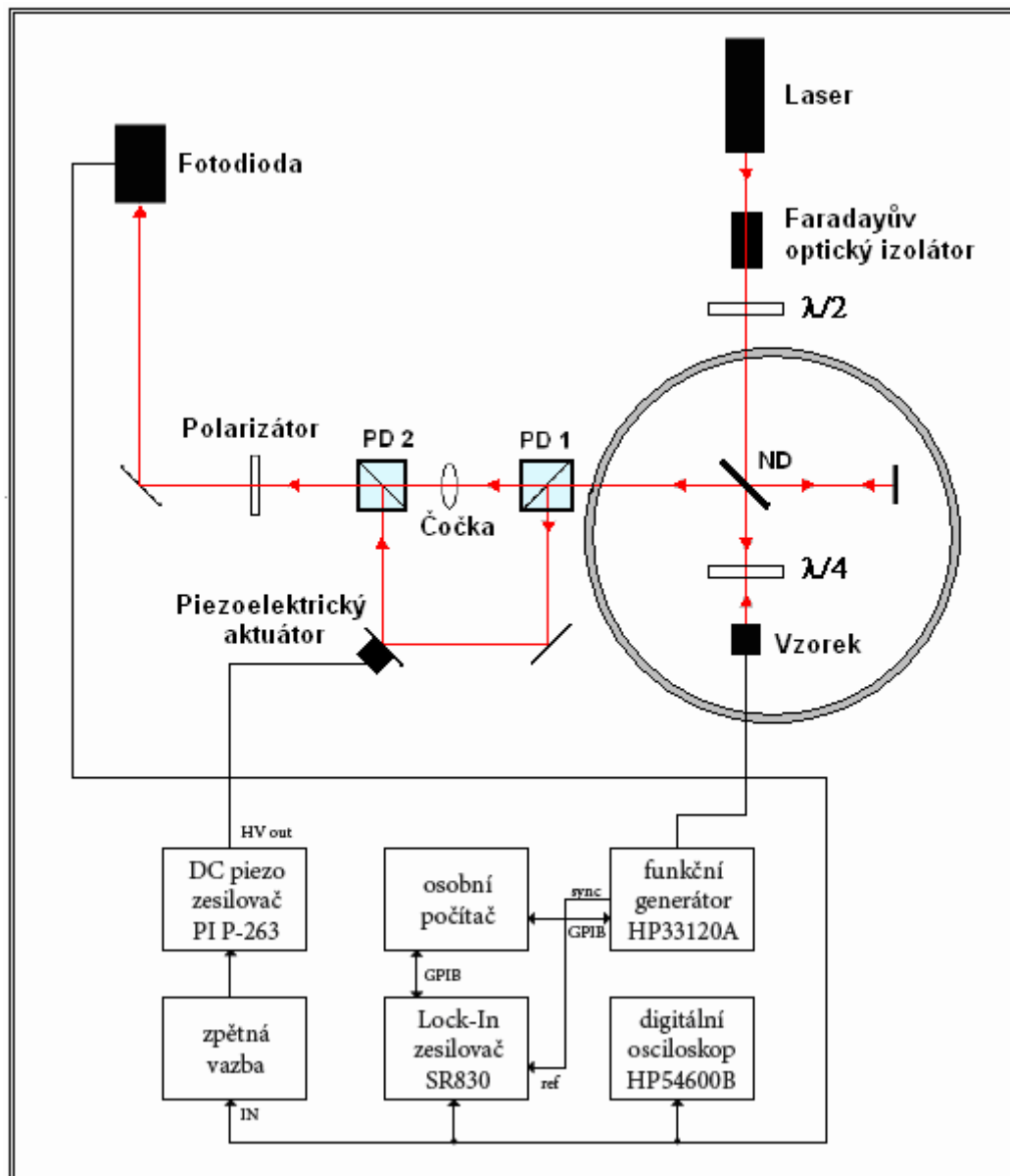
### 3.2.2 Měřicí přístroje

K buzení kmitů piezoelektrických vzorků se používá digitální generátor HP 33120A. Na něm se nastavuje frekvence harmonického budícího napětí  $U_{bud}$  v rozsahu 1mHz až 15MHz s amplitudou 0,1 až 10V. Teplota v komůrce je řízena teplotním regulátorem, původně určeným k regulaci teploty ve vakuované komoře dusíkového kryostatu, více v kapitole 3.4.



Obr. 3.3: Měřicí přístroje v laboratoři laserové interferometrie.

K napájení piezoelektrického aktuátoru je použit vysokonapěťový piezozesilovač PI P-263. Zesílený signál z fotodiody je zobrazován pomocí digitálního osciloskopu Hewlett Packard HP54600B. Pomocí tohoto osciloskopu jsou měřena napětí  $U_{max}$  a  $U_{min}$ . (viz. kap. 3.2.3). Ke zpracování napětí vystupujícího z fotodiody je používán zesilovač Lock-In Stanford Research SR830.



Obr. 3.4: Schéma celého měřicího řetězce.

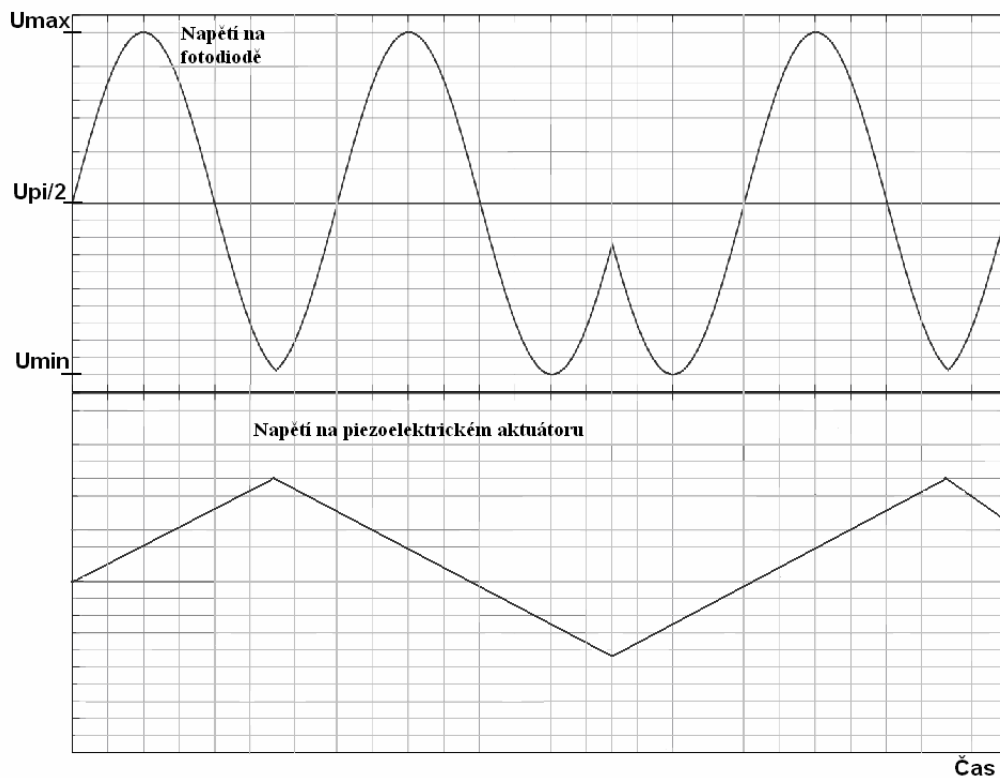
Lock-In zesilovače používají techniku fázově citlivé detekce k vybrání komponenty signálu dané frekvence a fáze. Signály na jiných frekvencích, než je referenční, jsou potlačeny a nemají vliv na měření. Přesného měření může být docíleno i tehdy, pokud malý měřený signál je součástí i tisíckrát většího šumivého signálu. Lock-In si generuje vlastní vnitřní referenční signál. Zesilovač nejprve zesílí

měřený signál a pak ho porovnává pomocí fázově citlivého detektoru s referenčním signálem. Na výstupu fázově citlivého detektoru se objeví součtová a rozdílová složka měřeného a referenčního signálu. Tento signál projde úzkopásmovým filtrem s následným odstraněním střídavé složky. Zbývá stejnosměrná složka je přímo úměrná amplitudě měřeného napětí [11].

Na obr. 3.3 je možné vidět výše popsané přístroje používané v laboratoři. Na obr. 3.4 je znázorněno schéma celého měřicího řetězce včetně optické části.

### 3.2.3 Nastavení měřicí soustavy

Pro správné měření piezoelektrických koeficientů je nutné správně nastavit optickou a elektrickou část měřicího řetězce. K dosažení vysoké přesnosti měření je nutno nastavit tzv.  $\pi/2$  pracovní bod. Což znamená před samotným měřením nastavit fázový rozdíl mezi paprsky na hodnotu  $\pi/2$ , neboť v této oblasti bude odezva měřeného vzorku nejsilnější. Nastavení je realizováno vysokonapětovým zdrojem, které napájí piezoelektrický aktuátor. Na obrázku 3.5 je znázorněn průběh na fotodiodě pokud přivedeme na aktuátor pilové napětí. Aritmetický průměr hodnot  $U_{max}$  a  $U_{min}$  představuje hledaný pracovní bod, který udržuje zpětná vazba po celou dobu měření, viz obr. 3.4. Před samotným měřením musíme také zajistit lineární průběh v okolí  $U_{\pi/2}$ . Nelinearity v okolí pracovního bodu by znehodnotily odezvu měřených vzorků.



Obr. 3.5: Signál na fotodiodě po přivedení pilového napětí na piezoelektrický aktuátor.



### 3.3 Vztah pro výpočet piezoelektrických koeficientů

Vztahy pro výpočet piezoelektrických koeficientů byly publikovány v [4,22]. K odvození vztahu pro výpočet piezoelektrických koeficientů použijeme základní rovnice interference (3.1.), kterou můžeme přepsat do tvaru:

$$I = \frac{1}{2}(I_{\max} + I_{\min}) + \frac{1}{2}(I_{\max} - I_{\min}) \cdot \cos\left(\frac{4\pi d}{\lambda} + \Delta\varphi_0\right), \quad (3.4)$$

kde  $I_{\max}$  resp.  $I_{\min}$  jsou maximální resp. minimální intenzity interferujících paprsků a  $2d$  je rozdíl jejich optických drah. Pokud nastavíme počáteční fázový rozdíl paprsků  $\Delta\varphi$  z obou větví na  $\pi/2$  můžeme rovnici 3.4. přepsat do tvaru:

$$I = \frac{1}{2}(I_{\max} + I_{\min}) + \frac{1}{2}(I_{\max} - I_{\min}) \cdot \sin\left(\frac{4\pi d}{\lambda}\right). \quad (3.5)$$

Uvážíme-li, že v oblasti pracovního bodu a při měření malých posunutí můžeme použít lineární aproximaci funkce  $\sin x = x$ , můžeme rovnici 3.5. ještě dále upravit na:

$$I = \frac{1}{2}(I_{\max} + I_{\min}) + \frac{2\pi d}{\lambda}(I_{\max} - I_{\min}). \quad (3.6)$$

Buzení piezoelektrického vzorku harmonickým napětím vyvolá posunutí s odpovídajícím harmonickým průběhem:  $d(t) = d_0 \cos(\omega t)$ . Fotodioda převádí intenzitu (3.6) na napětí:

$$U(t) = U_{\pi/2} + U_{p-p} \cdot \frac{2\pi d_0 \cos(\omega t)}{\lambda}, \quad (3.7)$$

kde  $U_{\pi/2}$  je napětí měřicího  $\pi/2$  bodu, které odpovídá hodnotě:  $U_{\pi/2} = \frac{1}{2}(U_{\max} + U_{\min})$ . Napětí  $U_{p-p}$  je rozdíl  $U_{pp} = U_{\max} - U_{\min}$ , odpovídající maximální změně intenzity interferenčního signálu ( $I_{\max} - I_{\min}$ ). Signál  $U(t)$  je přiváděn do zesilovače Lock-In, který zobrazuje přímo efektivní hodnotu výstupního napětí z fotodiody:

$$U_{\text{vyst}} = \frac{\sqrt{2} \cdot \pi}{\lambda} d_0 \cdot U_{p-p}. \quad (3.8)$$

Ze vztahu (3.8) vyjádříme amplitudu posunutí  $d_0$ .

$$d_0 = \frac{U_{\text{vyst}} \cdot \lambda}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot U_{p-p}}. \quad (3.9)$$

Vyjdeme nyní z definice piezoelektrického koeficientu  $d_{i\lambda}$ :

$$d_{i\lambda} = \frac{\partial S_{\lambda}}{\partial E_i} = \frac{\partial D_i}{\partial T_{\lambda}}. \quad (3.10)$$

Po dosazení za intenzitu elektrického pole  $E$  a mechanickou deformaci  $S$ , dostáváme konečný vztah pro výpočet piezoelektrických koeficientů:

$$d_{i\lambda} = \frac{l}{U_{bud}} \cdot \frac{U_{vyst} \cdot \lambda}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot U_{p-p}} \cdot \frac{1}{l_{akt}}, \quad (3.11)$$

kde  $l$  je tloušťka vzorku ve směru aplikovaného elektrického pole,  $l_{akt}$  je aktivní délka vzorku,  $\lambda$  je vlnová délka použitého laseru a  $U_{bud}$  je střídavé budící napětí přiložené na elektrody vzorku. V našem případě byly rozměry  $l$  a  $l_{akt}$  téměř shodné. Proto lze vztah (3.11) zjednodušit do tvaru:

$$d_{i\lambda} = d_0 / U_{bud}, \quad (3.12)$$

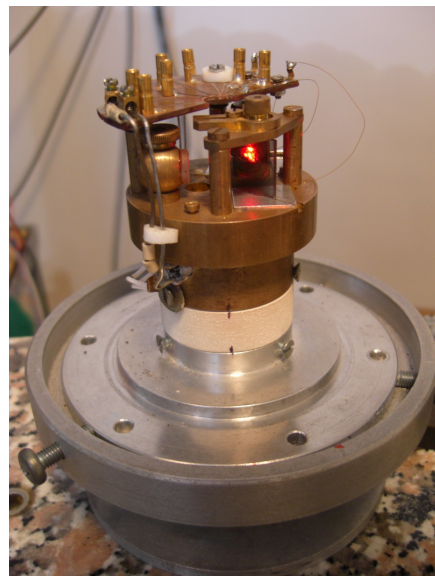
kde  $d_0$  je dán vztahem (3.9).

### 3.4 Teplotní komůrka a její regulace

Pro měření teplotní závislosti piezoelektrických koeficientů krystalů PZN-PT a PMN-PT byla použita teplotní komůrka. Teplotu v komůrce nastavují s využitím regulátoru teploty, který dovoluje nastavení teploty v rozsahu  $-165 \div 275$  °C.



(a)



(b)

Obr. 3.6: Vakuová teplotní komůrka (a) a modifikovaný Michelsonův interferometr na keramickém stojanu (b).

Komůrka a oddělené dno jsou vysoustruženy z hliníku. Při měření je do komůrky vložen modifikovaný Michelsonův interferometr, viz. obrázek 3.6b. Stoleček mikrointerferometru byl umístěn na keramický stojánek. Výrazně se tím omezil přenos tepla od zahřátého tělesa mikrointerferometru do materiálu komůrky. Proto zůstává komůrka relativně chladná i při zahřátí stolečku mikrointerferometru. Na mosazný stoleček mikrointerferometru byla umístěna dvě platinová čidla Pt1000, sloužící k měření teploty stolečku. První čidlo bylo umístěno do těsné blízkosti kuličky se vzorkem, druhé přímo na topné tělísko. K vlastní změně teploty bylo použito topné těleso z pájky ERS50. Pro měření piezoelektrického posunu  $d_0$  byly do komůrky vytvořeny 4 otvory. Dva otvory pro vstup a výstup laserového paprsku a zbylé dva pro elektrické signály, viz obrázek teplotní komůrky 3.6a.

K ustálení teploty je nutné vytvořit uvnitř komůrky vakuum, které brání přenosu tepla skrz stěny komůrky. Druhým důvodem, proč musí být uvnitř komůrky vakuum, je fakt, že změna teploty vzduchu způsobuje změnu fázového posuvu optických vln, které se tímto vzduchem šíří. Tento efekt je způsoben změnou indexu lomu vzduchu při změně teploty a negativně by ovlivnil výsledky měření. Proto je před vlastním měřením komůrka vakuována pomocí turbomolekulární vývěvy Turbotronik NT120.

Pro samotnou regulaci teploty v komůrce byl k dispozici teplotní regulátor, původně určený k regulaci teploty ve vakuované komoře dusíkového kryostatu. Byl sestaven v roce 2000 Ing. Miroslavem Novákem. Skládá se z analogové regulační části a zobrazovacího modulu. Regulační část obsahuje obvody pro měření teplot ze dvou čidel Pt1000, PI regulátor s nastavitelnými konstantami P a Ti, systém pro nastavení žádané hodnoty, výkonový zdroj proudu a napájecí zdroj. Zobrazovací modul má za úkol měřit příslušná napětí z analogového regulátoru a vhodně transformovaná je zobrazit na displej. Pro moje měření byly provedeny lehké modifikace. Změnou odporu v odporovém děliči na regulaci teploty byl změněn rozsah požadovaných teplot. Původní rozsah ( $-185^{\circ}\text{C} \div 140^{\circ}\text{C}$ ) byl touto změnou upraven na rozsah ( $-165^{\circ}\text{C} \div 275^{\circ}\text{C}$ ). V PI regulátoru byla potlačena integrační konstanta I. Bylo tak docíleno lepší ustálené regulace teploty s větší přesností  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$  a hlavně už nedocházelo k překmitům nad nastavenou teplotu, což bylo pro mé měření podstatné. Úprava však vedla k delšímu časovému okamžiku pro ustálení teploty. Technické údaje tohoto teplotního regulátoru lze nalézt v technické zprávě [23].

## 4. Ramanova spektroskopie

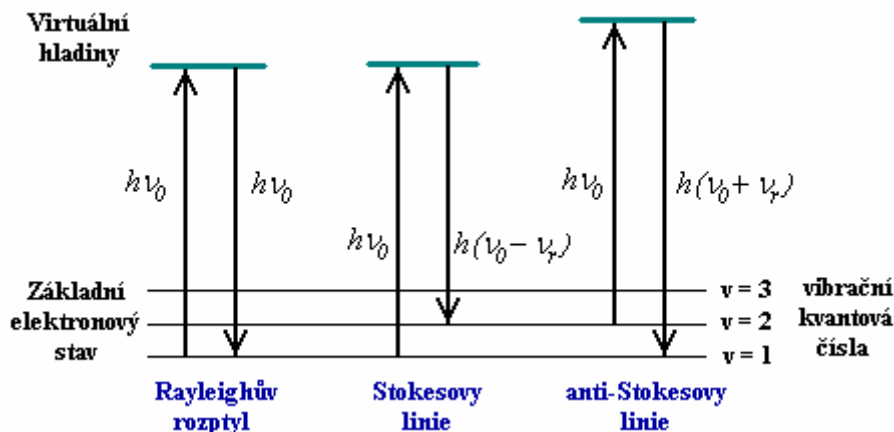
Pro pochopení mechanismů na molekulární úrovni je nutná detailní znalost mezimolekulárních interakcí, kterou v řadě případů nelze jednoznačně odvodit ze známého složení daných látek. Proto pro řešení mnoha problémů vztahu struktury a funkce nutně potřebujeme další experimentální metody poskytující jedinečnou a komplementární informaci o zkoumaném systému. Právě v této oblasti nacházejí široké uplatnění metody vibrační spektroskopie. Jednou z těchto metod je Ramanova spektroskopie.

### 4.1 Princip Ramanovy spektroskopie

Ramanova spektroskopie je moderní analytická metoda, založená na tzv. Ramanově jevu (Ramanově rozptylu), která nám může poskytnout informace o struktuře atomů či molekul. Ramanův jev byl poprvé pozorován v roce 1928 indickým fyzikem C. V. Ramanem (Nobelova cena 1930). Jedná se o vhodnou metodu k detailnímu rozboru vazebné struktury látek. Je široce užívána jako nedestruktivní způsob charakterizování strukturní kvality. Používá se při analýze pevných látek, kapalin, plynů, dále též při analýze povrchů či při analýze biologických systémů. Své uplatnění Ramanova spektroskopie nachází od mineralogie a geochemie, přes chemický a farmaceutický průmysl až po biologii a lékařství.

Při Ramanově jevu prochází monochromatický světelný paprsek zkoumaným prostředím. V tomto prostředí je světelný paprsek z části absorbován, z části rozptýlen a zbylá část paprsku projde prostředím beze změny. Pro Ramanovu spektroskopii je podstatný právě rozptyl světelného paprsku, ke kterému dochází interakcí monochromatického záření s molekulami vzorku za současné změny jejich rotačních a vibračních stavů. Při teplotách vyšších než absolutní nula se totiž všechny molekuly pohybují, rotují a překrucují se. Po dopadu fotonů na molekuly látky mohou nastat dva typy srážek. Srážky dokonale pružné (elastické), foton energii molekule nepředá, změní pouze směr, a světlo se rozptýlí beze změny vlnové délky. Druhým typem srážek jsou srážky nepružné (neelastické), které jsou důležité pro vznik spekter. Při této srážce mohou nastat dvě varianty interakce fotonů s molekulou. Za prvé foton interaguje s molekulou v základním stavu a ta následně vyše foton s nižší energií (delší vlnovou délkou), jelikož část energie byla spotřebována na zvýšení vibrační energie molekuly tzv. Stokesovy linie. Druhá možnost je, že foton interaguje s molekulou v excitovaném

stavu, přičemž dojde k deexcitaci molekuly a foton se pak odráží s větší energií (kratší vlnovou délkou) tzv. anti-Stokesovy linie. Pružné srážky mají za následek Rayleighův rozptyl a nepružné Ramanův rozptyl.



Obr. 4.1: Energetické přechody při vzniku Rayleighova a Ramanova rozptylu.

Podstatou Ramanova rozptylu tedy je zářivý dvoufotonový přechod mezi dvěma stacionárními vibračními stavy molekuly, jejichž energie jsou  $E_1$  a  $E_2$ , vyvolaný interakcí s fotonem dopadajícího záření o frekvenci  $\nu_0 > |E_2 - E_1| / h$ , kde  $h$  je Planckova konstanta, a provázený vyzářením fotonu rozptýleného záření o frekvenci  $\nu_R$  (viz obr. 4.1). Tento rozptylový efekt si lze zjednodušeně představit jako současnou absorpci fotonu budícího záření molekulou, kdy molekula přechází na virtuální energetickou hladinu, a emisi sekundárního fotonu, za splnění podmínky zachování energie:

$$h\nu_R = h\nu_0 \pm (E_2 - E_1) . \quad (4.1)$$

Ramanův jev je možno popsat pomocí kvantové teorie. Jeho základy je však možné vystihnout i v klasickém přiblížení. V tomto případě platí pro molekulu interagující se zářením, že v molekule je indukován dipólový moment  $P$  :

$$P = \alpha \cdot E \cdot \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial q} q E \{ \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_{vib}) \cdot t] + \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_{vib}) \cdot t] \} , \quad (4.2)$$

kde  $\nu_0$  je frekvence budícího záření,  $\nu_{vib}$  je vibrační frekvence,  $E$  je vektor intenzity elektrického pole dopadajícího záření,  $q$  jsou vnitřní souřadnice molekuly a  $\alpha$  je polarizovatelnost molekuly (polarizibilita, tj. míra „obtížnosti“, s níž se vychylují

negativní náboje elektrickým polem). Z rovnice (4.2) vyplývá, že molekula emituje záření s nezměněnou frekvencí ( $\nu_0$  - Rayleighův rozptyl) a dále záření s frekvencemi ( $\nu_0 + \nu_{vib}$ ) a ( $\nu_0 - \nu_{vib}$ ), které se souhrnně nazývají Ramanův rozptyl, přičemž nižší frekvence ( $\nu_0 - \nu_{vib}$ ) odpovídá Stokesovu rozptylu, zatímco vyšší frekvence ( $\nu_0 + \nu_{vib}$ ) náleží anti-Stokesovu rozptylu. Z rovnice je zřejmé, že pro vznik Ramanovy linie je nutné, aby při daném vibračním pohybu docházelo ke změně polarizovatelnosti, tedy aby

$$\frac{\partial \alpha}{\partial q} \neq 0 . \quad (4.3)$$

Pokud by změna polarizovatelnosti během vibračního pohybu byla nulová, zůstal by v rovnici (4.2) nenulový pouze člen pro Rayleighův rozptyl. Rovnice (4.3) se označuje za základní výběrové pravidlo pro Ramanovu spektrometrii.

## 4.2 Analýza a interpretace Ramanových spekter

Ramanův rozptyl se detekuje a zaznamenává v závislosti na vlnové délce záření. Výsledkem je tzv. Ramanovo spektrum, ve kterém se projeví pouze ty pásy, u nichž dojde ke změně polarizovatelnosti molekul. V tomto směru je polarizovatelnost míra rozložení náboje v molekule. Intenzity pásů v Ramanových spektrech souvisejí tedy se změnou polarizovatelnosti (intenzivnější pásy jsou pro symetrické vibrace a vibrace ve fázi než pro vibrace antisymetrické a v protifázi, obzvláště intenzivní jsou pásy vícenásobných symetrických vazeb). Intenzita pásů je úměrná druhé mocnině změny polarizovatelnosti během vibračního pohybu  $(\delta\alpha/\delta q)^2$ . Pro jednotlivé pásy ve spektru se vžil označení Ramanovy linie. Poloha Ramanových linií informuje o druhu vázaných atomů a o vazbách v molekule. Intenzita těchto linií je přímo úměrná koncentraci dané složky ve vzorku. Frekvence normálních vibračních pásů závisí na hmotnostech zúčastněných atomů a na síle vazeb mezi nimi, tj. na základních parametrech popisujících strukturu molekuly. Jelikož je za běžných podmínek v základním stavu větší počet molekul než ve stavu excitovaném, je Stokesova část spektra intenzivnější než anti-Stokesova. V důsledku toho se v praxi měří jen polovina spektra a to v oblasti Stokesově.

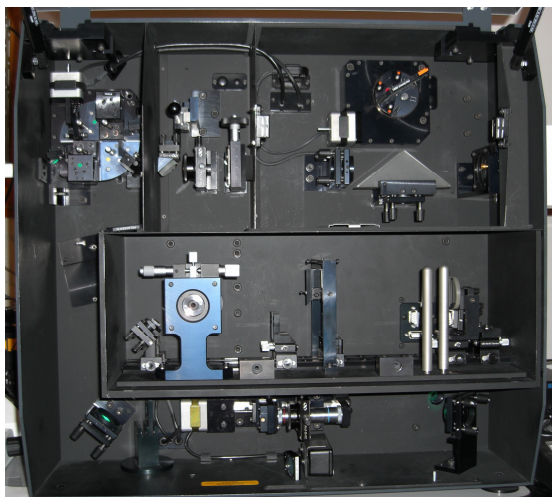
Z výše uvedeného plyne, že Ramanova spektra jsou silně ovlivněna symetrií molekul (buněk krystalu) a symetrií jednotlivých vibračních pohybů. Pro molekuly s nízkou symetrií jsou pásy všech vibrací pozorovatelné ve spektru. Pro molekuly s vysokou symetrií se stává Ramanovo spektrum neúplné. Doplnkovým spektrem pro

tento případ je spektrum infračervené. Například pro molekuly se středem symetrie platí princip alternativního zákazu, tj. pásy vibrací patrné v Ramanově spektru jsou zakázány v infračerveném spektru a naopak. Plně (totálně) symetrické vibrace jsou aktivní v Ramanově spektru a v infračerveném spektru jsou inaktivní.

Z hlediska kvalitativní informace je možné srovnávat měřená spektra čistých látek s knihovny spekter, a tak provádět identifikaci látek. Ramanovo spektrum je pro identifikaci výborným „otiskem palce“, zejména je-li při porovnávání změřených a databázových dat dodržena podmínka, že Ramanova spektra byla získána pro stejný fyzikální stav látky.

### 4.3 Měřící soustava

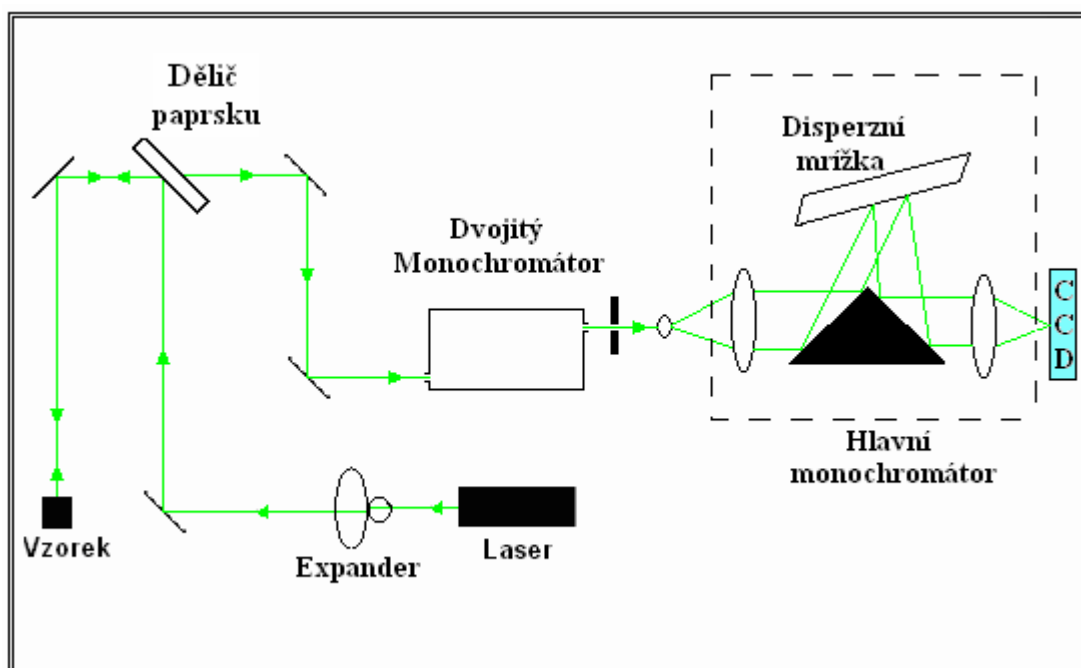
Pro Ramanovu spektrometrii lze využívat dva typy spektrometrů: disperzní spektrometry a spektrometry s Fourierovou transformací (FT). Hlavními součástmi spektrometru jsou: zdroj excitujícího záření (laser), vzorkovací prostor (komora), sběrná optika, disperzní prvek (disperzní spektrometry) / interferometr (FT spektrometry), detektor. Ve Fyzikálním ústavu akademie věd v Praze, kde měření probíhala, byl použit spektrometr disperzní (viz. obr. 4.2).



Obr. 4.2: Hlavní část Ramanova disperzního spektrometru.

Jako zdroj záření byl použit zelený laser s vlnovou délkou 532nm. Ramanův spektrometr byl propojen s optickým mikroskopem, resp. vzorkovací prostor je nahrazen optickým mikroskopem, tzv. mikrospektrometrické měření. V tomto případě lze při měření analyzovat povrch vzorků a provádět jejich spektrální mapování.

Z rozptýleného záření je třeba nejprve odfiltrout vstupní paprsek od laseru. Tím pro běžné přístroje dochází ke ztrátě informace v oblasti Ramanových posuvů  $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$  okolo polohy excitační linie (excitační linii odpovídá Ramanův posuv  $0 \text{ cm}^{-1}$ ). Kvalitnější přístroje obvykle umožňují měřit spektra blíže k excitační linii a to až k hodnotě pouhých  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Pro potlačení Rayleighova rozptylu se běžně používají holografické filtry nebo jednoduché premonochromátory. V mém případě byl pro měření Ramanových spekter blízko vstupního paprsku laseru použit dvojitý monochromátor od firmy Renishaw, který slouží jako laditelný pásmový filtr. Při excitaci Ramanova efektu ve viditelné oblasti je užíván dispersní přístroj s mřížkovým spektrografem a „plošným“ CCD detektorem (viz. obr. 4.3).



Obr. 4.3: Optické schéma měřicí soustavy.

Pro samotné měření Ramanových spekter v závislosti na teplotě byla použita stejná teplotní komůrka THM600 jako při polarizační mikroskopii. Komunikaci mezi počítačem a komůrkou zajišťuje rozhraní CI94. Podrobněji o teplotní komůrce THM600 a rozhraní CI94 v kapitole 5.3. Celá měřicí soustava, která byla využívána k měření Ramanových spekter, je zobrazena na obrázku 4.4.

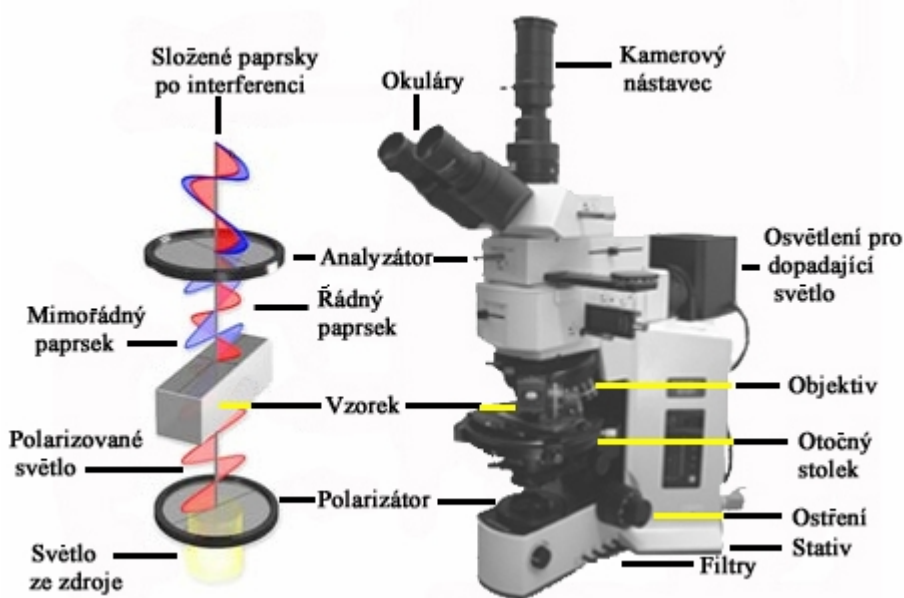




Obr. 4.4: Ramanův mikrospektrometr v laboratoři Ramanovy spektroskopie ve Fyzikálním ústavu akademie věd v Praze.

## 5. Polarizační mikroskopie

Polarizační mikroskopie využívá lineárně polarizovaného světla kmitajícího v jedné rovině. Jak je patrné z názvu, hlavním nástrojem polarizační mikroskopie je polarizační mikroskop (obr. 5.1). Nejčastěji je konstruován jako mikroskop optický, ale má navíc některé další součásti. Nejdůležitější součástí polarizačního mikroskopu je polarizační zařízení skládající ze dvou filtrů. První z nich je tzv. polarizátor a druhý analyzátor. Polarizace je uskutečněna filtry (polarizátorem a analyzátozem), které jsou v optické ose mikroskopu. Polarizátor je pod kondenzorem nebo přímo v něm, analyzátor je v tubusu pod nebo nad okulárem. Podrobný popis polarizačního mikroskopu v práci [7]. Nejčastěji se provádí pozorování při zkříženém polarizátoru a analyzátoru nazývaném pozorování se dvěma filtry (viz. kap. 5.1).



Obr. 5.1: Polarizační mikroskop a jeho princip.

Polarizační mikroskopie je hlavně využívána k pozorování vnitřní struktury, velikosti dvojlomu, štěpnosti, doménového uspořádání, atd. Nároky na povrchovou úpravu vzorku pro polarizační mikroskopii jsou velmi vysoké, neboť jakékoliv nerovnosti, znečištění nebo vrstvičky na povrchu ovlivňují polarizaci odrazem a potlačují efekty anizotropie.

## 5.1 Pozorování se dvěma polarizačními filtry

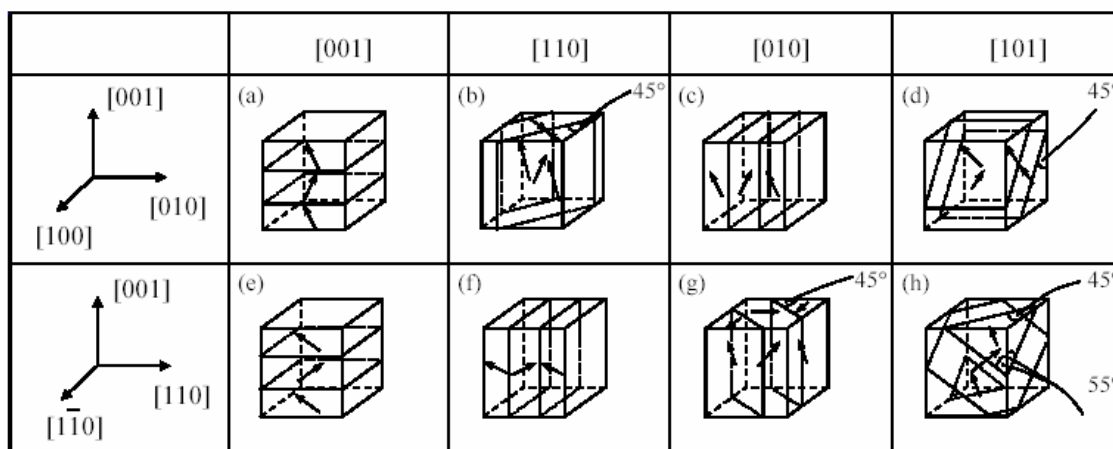
Při pozorování minerálů se dvěma polarizačními filtry je spolu s polarizátorem zasunut i analyzátor. Pokud jsou v dráze paprsku oba filtry (polarizátor i analyzátor), do okuláru neprojde žádný světelný svazek, jestliže pozorovaný objekt není anizotropní. Roviny kmitu obou filtrů jsou navzájem kolmé, polarizátor propouští světlo polarizované v rovině předozadní a analyzátor propouští světlo kmitající v rovině pravolevé. Výsledkem je, že zorné pole mikroskopu při zkřížení hranolů zhasne – světlo neprojde do našeho oka, protože je pohlceno analyzátozem. Je-li na stolku mikroskopu umístěn opticky izotropní (kubický nebo amorfní) minerál, zůstává při otáčení stolkem stále tmavý. Naopak minerály opticky anizotropní se při otočení stolkem o  $360^\circ$  čtyřikrát rozsvítí a čtyřikrát zhasnou. Tomuto jevu říkáme zhášení. U izotropních minerálů nezáleží na směru, kterým do nich světlo vstupuje. Izotropním prostředím prochází kolmo dopadající polarizované světlo produkované polarizátorem nerušeně. Následně je světlo zrušeno analyzátozem, který je orientován tak, že propouští jen světlo kmitající kolmo na rovinu kmitání světla vystupujícího z polarizátoru. Proto zůstává libovolný řez opticky izotropního minerálu při otáčení stolkem stále tmavý. Řezy anizotropními minerály kolmé na optickou osu se v polarizačním mikroskopu chovají obdobně jako izotropní materiály.

Pro studium zhášení anizotropních minerálů platí jednoduché pravidlo: minerál zháší tehdy, když je některý z jeho hlavních optických směrů rovnoběžný s rovinou kmitání polarizátoru. V těchto směrech prochází polarizované světlo beze změny – řez zůstane tmavý. Tento případ nastane při otočení o  $360^\circ$  čtyřikrát (po  $90^\circ$ ). Při pootočení stolkem o  $45^\circ$  z polohy zhášení se řez nejvíce rozsvítí. To probíhá následovně: světlo kmitající předozadním směrem produkované polarizátorem dopadne na řez. Při průchodu řezem dojde ke dvojlomu. Oba vzniklé paprsky jsou vzájemně kolmo polarizované a to tak, že kmitají rovnoběžně s hlavními optickými směry minerálu. Paprsky se liší rychlostí, kterou se minerálem šíří, proto z minerálu vystoupí s určitým fázovým rozdílem. Paprsky dopadnou na analyzátor, kde se opět oba rozštěpí na dvě složky, jednu rovnoběžnou s kmitáním polarizátoru, druhou rovnoběžnou s kmitáním analyzátoru. Máme tedy čtyři paprsky. Dva kmitající rovnoběžně s polarizátorem a dva s analyzátozem. Paprsky kmitající rovnoběžně s polarizátorem jsou analyzátozem zrušeny. Paprsky kmitající v rovině kmitání analyzátoru mají stejnou vlnovou délku a šíří se prostorem přesně stejným směrem, proto dochází k jejich interferenci. Fázový

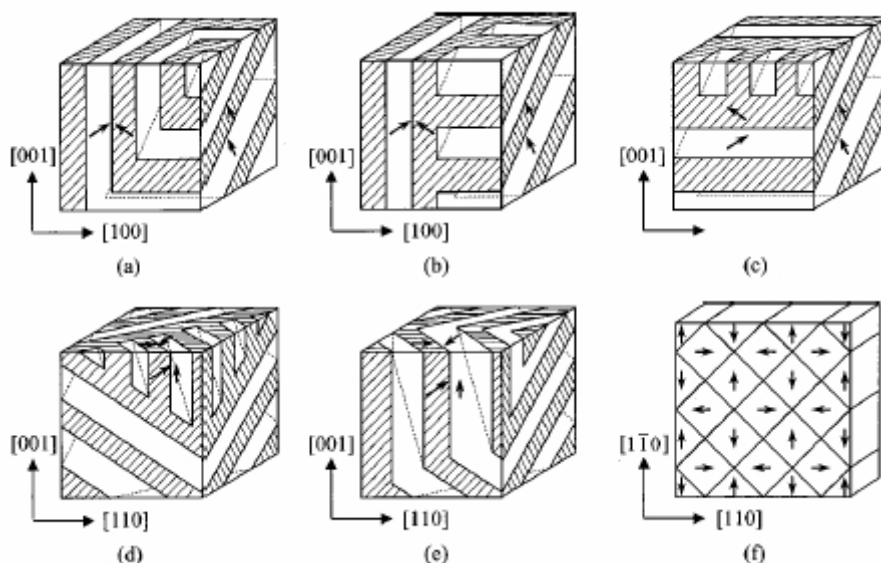
rozdíl interferujících paprsků určuje amplitudu vznikajícího paprsku. Některé složky (barvy) polychromatického světla, které používáme k mikroskopování, jsou tak interferencí zesíleny, některé zeslabeny a některé zcela vyhasnou. Výslednou “směs” paprsků vnímáme jako interferenční barvu. Interferenční barva je vždy nejvýraznější právě v poloze mezi dvěma sousedními polohami zhasnutí. Vzájemnou závislost, výše uvedených interferenčních barev na tloušťce preparátu a na hodnotě dvojlomu, je možné zjistit z tabulky interferenčních barev (Newtonova škála).

## 5.2 Doménové stavy

Dielektrické látky ve feroelektrické fázi se mohou vyskytovat v několika ekvivalentních stavech s různým vektorem spontánní polarizace vznikajícím při fázovém přechodu. Tyto tzv. doménové stavy mohou zaujímat různě velké oblasti uvnitř feroelektrického krystalu (nebo případně v zrnech keramického materiálu) a navzájem se liší orientací tenzorů materiálových parametrů jako je permitivita, piezoelektrický koeficient, elastický modul atd. Definovaně vytvořená doménová struktura může být použita ve prospěch zlepšení funkce materiálu. Těmito úskalími se zabývá poměrně nový vědní obor nazývaný doménové inženýrství. Na obr. 5.2 můžeme vidět možné dvojice doménových stavů, které mohou nastat u krystalů PMN-PT a PZN-PT v rombohedrální fázi, jsou-li krystaly polarizovány podél (001). Na obrázku 5.3 jsou pak ilustrace možných doménových struktur, které mohou být vytvořené kombinací nabitých a nenabitých doménových stěn.



Obr. 5.2: Možné dvojice doménových stavů v PMN-PT a PZN-PT krystalů v rombohedrální fázi, polarizovaných podél (001), převzato [21].



Obr. 5.3: Možné doménové struktury nabitých a nenabitých doménových stěn, převzato [21].

### 5.3 Měřicí soustava

K pozorování doménových struktur a fázových přechodů krystalů PZN-PT a PMN-PT je použita měřicí soustava, která obsahuje polarizační mikroskop BX60 (obr. 5.1), k němuž je připojena digitální kamera Artcam 300MI. Na polarizační mikroskop BX60 je místo otočného stolku nainstalována teplotní komůrka THM600 (obr. 5.4b), do které jsou krystaly umísťovány. V této komůrce můžeme nastavovat teplotu od  $-196^{\circ}\text{C}$  až do  $600^{\circ}\text{C}$  s přesností  $0,1^{\circ}\text{C}$ . Měřené vzorky jsou kladeny na vysoce uhlazený stříbrný topný článek, který zaručuje vynikající přestup tepla a extrémně citlivé měření. Přesná teplota v komůrce je měřena platinovým odporovým čidlem s přesností až  $0,01^{\circ}\text{C}$ . Pozorovaný vzorek se sleduje přes ultra tenké sklíčko  $0,17\text{ mm}$ . V komůrce je možno se vzorkem manipulovat ve svislém i vodorovném směru s posunem až o  $16\text{ mm}$ .

Teplota v komůrce se řídí v počítači za pomoci programu Liksys32. Komunikaci mezi počítačem a komůrkou zajišťuje rozhraní CI94 (obr. 5.4a). CI94 (computer input) je výhradně konstruován pro řízení přes počítač a tudíž neobsahuje žádné ruční řízení. Zařízení umožňuje řídit i spotřebu tepla z  $0,01^{\circ}\text{C}$  do  $130^{\circ}\text{C}$  za minutu a rychlost chlazení z  $0,01^{\circ}\text{C}$  do  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . K počítači je toto rozhraní připojeno přes sériový kanál RS 232.



(a)



(b)

Obr. 5.4: Rozhraní CI94 (a) a teplotní komůrka THM600 (b).

## 6. Experimentální výsledky

V této kapitole jsou prezentovány naměřené teplotní charakteristiky a snímky krystalů PMN-PT a PZN-PT. Pro dosažení výsledků byly použity tři měřicí metody, které jsou popsány v kapitolách 3, 4 a 5.

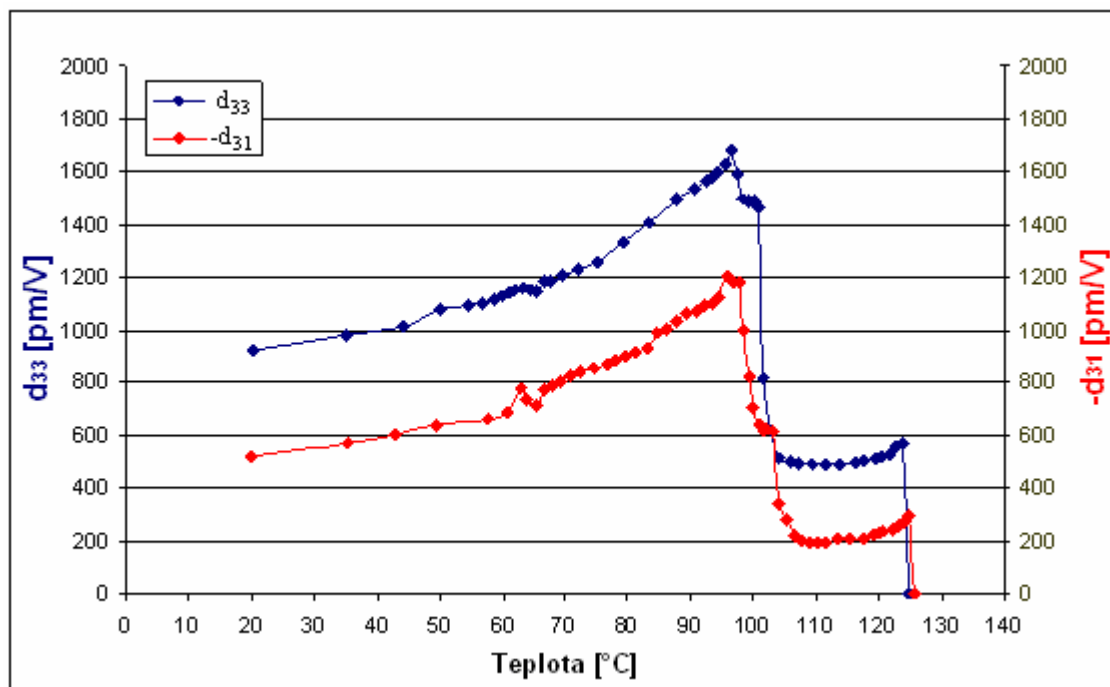
### 6.1 Teplotní závislosti koeficientů $d_{31}$ a $d_{33}$ krystalů PMN-PT a PZN-PT

Teplotní závislosti byly měřeny metodou laserové interferometrie (viz. kap. 3). Jednotlivým měřením při určité teplotě předcházela přibližně desetiminutová prodleva pro ustálení teploty v komůrce. Všechny naměřené teplotní závislosti koeficientů  $d_{31}$  a  $d_{33}$  byly prováděny na frekvenci 1000 Hz. Frekvenční závislosti piezoelektrických koeficientů těchto krystalů byly prováděny v mém semestrálním projektu [24] a navíc v práci [3]. Z naměřených frekvenčních závislostí je patrná frekvenční stabilita v této oblasti. U všech měření bylo použito budící napětí 1 V. Koeficienty  $d_{33}$  a  $d_{31}$  se vypočítávaly ze vztahu 3.11. Naměřená maximální, minimální a výstupní napětí jsou uvedena v laboratorním deníku. Konkrétní vypočítané koeficienty  $d_{31}$  a  $d_{33}$  jsou prezentovány v jednotlivých tabulkách v příloze a na přiloženém DVD. Kdy, a po kolikáté byly jednotlivé vzorky zpolarizovány, je uvedeno v polarizačních protokolech, které má každý vzorek veden.

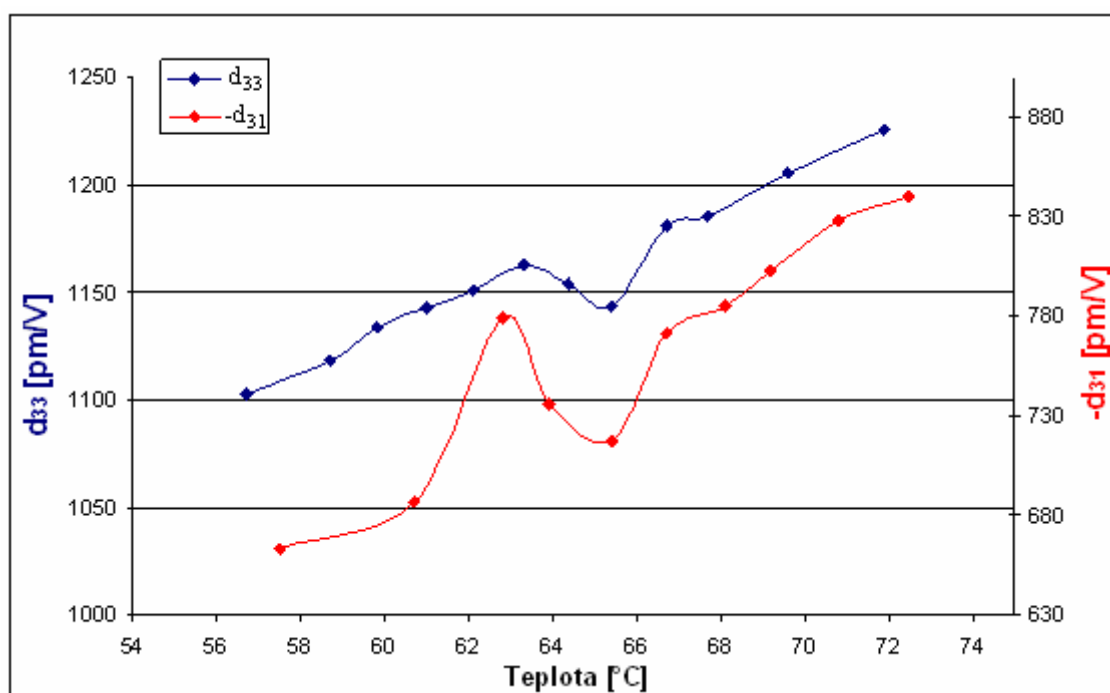
#### 6.1.1 PMN-PT č.5

Závislosti těchto koeficientů  $d_{33}$  a  $d_{31}$  na teplotě jsou zaznamenány v příloze v tabulkách T1 a T2. Obě naměřené charakteristiky jsou prezentovány v grafu 6.1. Z něho je patrné, že krystal prošel dvěma hlavními fázovými přechody. Přechody se projeví výraznou skokovou změnou hodnot obou koeficientů. Při pokojové teplotě měly naměřené koeficienty hodnoty  $d_{33} = 922$  pm/V a  $d_{31} = 524$  pm/V. Při zahřívání do teploty přibližně 60°C rostly hodnoty koeficientů takřka lineárně s hodnotou 6 pm/V/°C pro  $d_{33}$  i  $d_{31}$ . Mezi 63°C až 67°C byl pozorován malý pík, charakterizován mírným poklesem hodnot koeficientů, viz. graf 6.2, kde je tato oblast více zviditelněna. Mírný pokles může být vysvětlen buď možnou koexistencí fází, monoklinickými fázemi nebo různou směsí fází, které mohou být přítomné v širokém rozsahu teplot. Zhruba nad teplotou 70°C teplotní závislost vzrostla až na 20 pm/V/°C. V rozmezí teplot 96°C až 97°C se odehrál první hlavní fázový přechod, který byl charakterizován výrazným poklesem piezoelektrických koeficientů. S největší pravděpodobností se jedná o

přechod z rombohedrální do tetragonální fáze, ale je zde i možný přechod z různých koexistencí fází.



Graf 6.1: Teplotní závislost koeficientů  $d_{33}$  a  $d_{31}$  krystalu PMN-PT č.5.



Graf 6.2: Teplotní závislost koeficientů  $d_{33}$  a  $d_{31}$  krystalu PMN-PT č.5 v intervalu 55°C÷73°C.

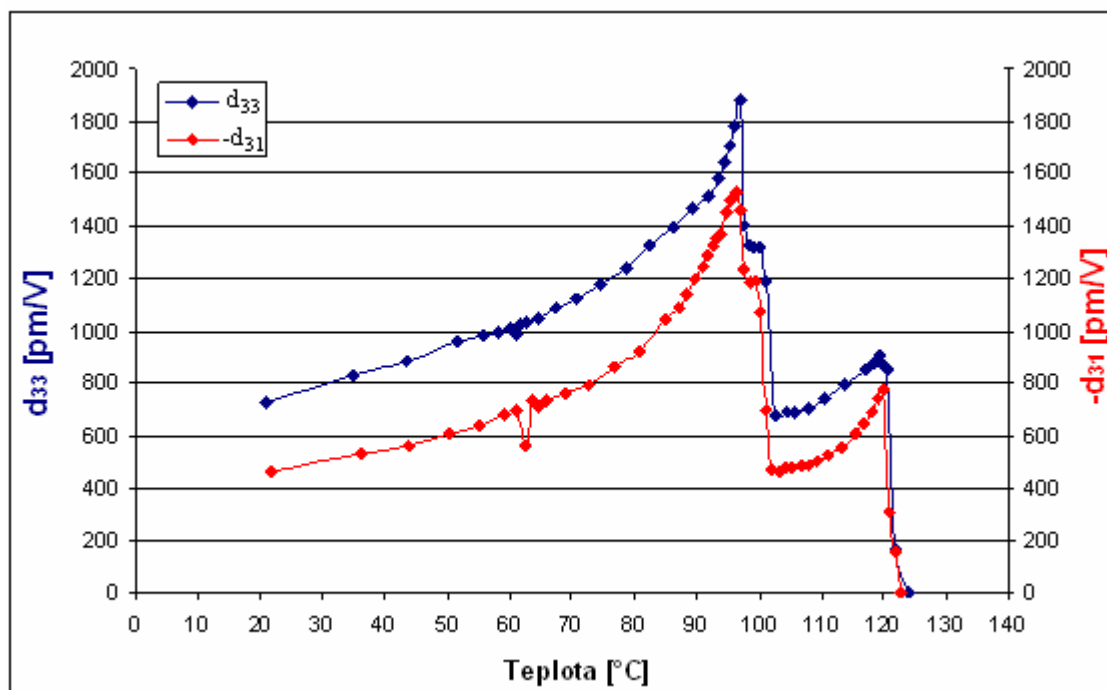
Při poklesu koeficientů při prvním hlavním fázovém přechodu je z grafu 6.1 patrná další malá teplotní oblast (99°C až 102°C), kde se hodnoty  $d_{33}$  a  $d_{31}$  ustálily, až nepatrně rostly, a potom opět nastal prudký pokles koeficientů. Tato malá teplotní oblast



může být vysvětlena obdobně jako předešlý pík. Pravděpodobně se jedná o koexistenci fází, o monoklinické fáze nebo různou směsí fází. V teplotním intervalu 105°C až 120°C se koeficienty téměř neměnily a byly ustálené. Od 120°C stupňů nastal nárůst koeficientů (15 pm/V/°C) až do teploty druhého hlavního fázového přechodu, který nastal při teplotě 125°C. Jde o ostrý přechod z ferroelektrické tetragonální fáze nebo z různých koexistencí fází do paraelektrické kubické fáze. Maximálních hodnot piezoelektrických koeficientů  $d_{33}$  a  $d_{31}$  je dosaženo u prvního hlavního fázového přechodu. Konkrétní naměřené hodnoty byly pro  $d_{33} = 1683$  pm/V a pro  $d_{31} = 1202$  pm/V.

### 6.1.2 PMN-PT č.6

Teplotní charakteristiky koeficientů  $d_{31}$  a  $d_{33}$  jsou zobrazeny v grafu 6.3. Závislosti těchto koeficientů na teplotě jsou zaznamenány v příloze a tabulkách T3 a T4. Jak můžeme vidět na grafu 6.3, krystal při zahřívání znovu prošel dvěma hlavními fázovými přechody. První se odehrával při teplotě 96°C až 97°C a druhý fázový přechod nastal v rozmezí teplot 123°C až 124°C. Znovu byl pozorován malý pík (v teplotním intervalu 61°C až 65°C) a také malá teplotní ustálená oblast při druhém fázovém přechodu (98°C až 100°C).



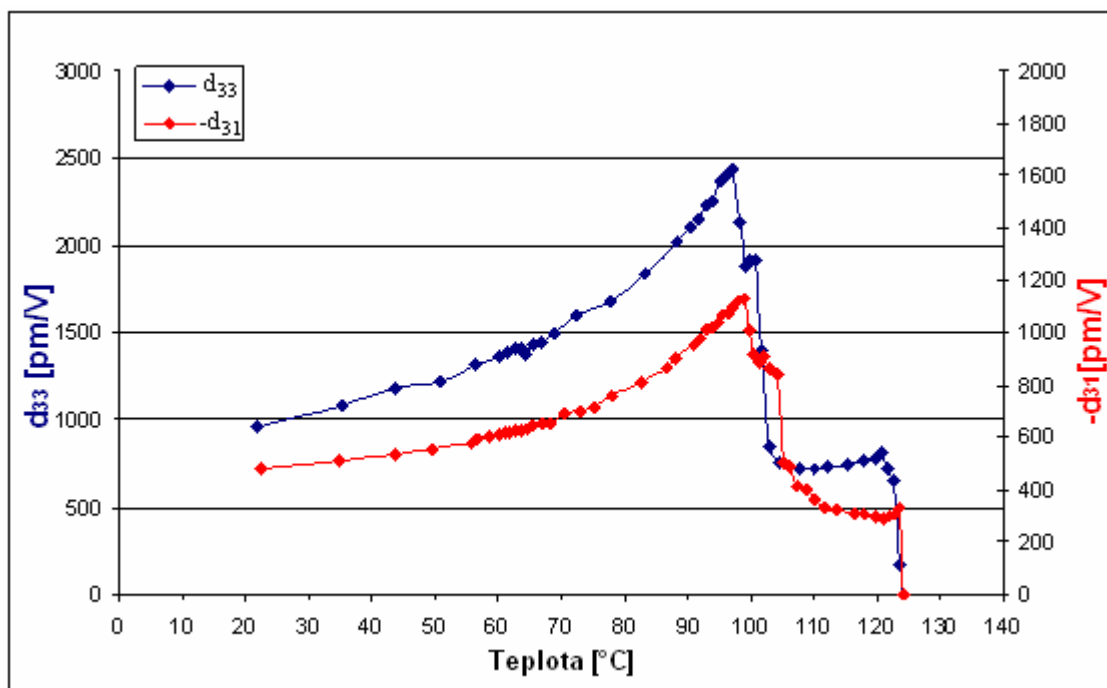
Graf 6.3: Teplotní závislost koeficientů  $d_{33}$  a  $d_{31}$  krystalu PMN-PT č.6.

Oproti vzorku PMN-PT č.5 rostly hodnoty piezoelektrických koeficientů před prvním fázovým přechodem strměji s nárůstem okolo 30 pm/V/°C. Navíc po prvním

fázovém přechodu a výrazném poklesu hodnot koeficientů, začaly hodnoty opět výrazně růst s nárůstem přibližně 25 pm/V/°C. Výraznější nárůst byl pozorován jen u tohoto krystalu PMN-PT č.6, u ostatních krystalů PMN-PT se tak nedělo. Naproti tomu krystal vykazoval nejmenší hodnoty koeficientů  $d_{33}$  (730 pm/V) a  $d_{31}$  (463 pm/V) při pokojové teplotě.

### 6.1.3 PMN-PT č.7

Naměřené hodnoty koeficientů  $d_{31}$  a  $d_{33}$  v závislosti na teplotě jsou zaznamenány v tabulkách T5 a T6 v příloze a zobrazeny v grafu 6.4. Z grafu jsou patrné opět dva hlavní fázové přechody. Malý pík, pozorovaný u předešlých dvou krystalů, byl tentokrát vidět jen pro koeficient  $d_{33}$  v teplotním intervalu 62°C až 65°C. U koeficientu  $d_{31}$  nebyl žádný pozorován. Mohlo to být způsobeno problémy s teplotní komůrkou, které poblíž těchto teplot nastaly. Při pokojové teplotě činily hodnoty piezoelektrických koeficientů pro  $d_{33} = 957$  pm/V a pro  $d_{31} = 485$  pm/V a příliš se nelišily od předešlých dvou vzorků. Naproti tomu maximální hodnoty koeficientu  $d_{33}$  byly pro tento vzorek podstatně vyšší, konkrétně pro PMN-PT č.7  $d_{33} = 2433$  pm/V.

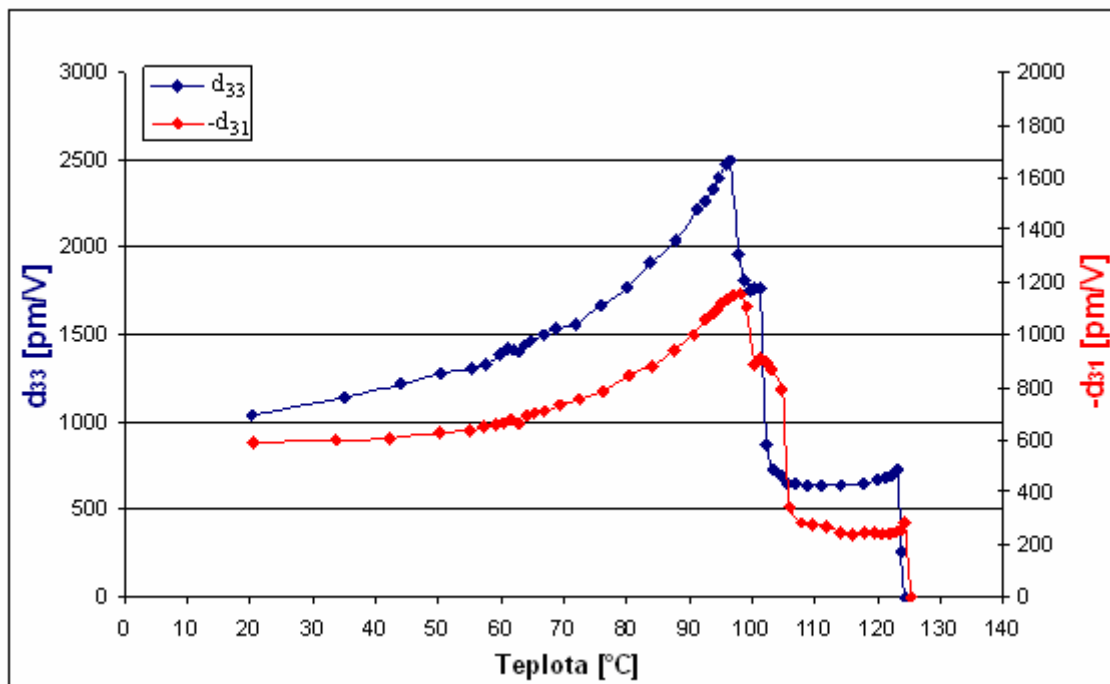


Graf 6.4: Teplotní závislost koeficientů  $d_{33}$  a  $d_{31}$  krystalu PMN-PT č.7.

### 6.1.4 PMN-PT č.8

Teplotní závislost koeficientů  $d_{31}$  a  $d_{33}$  je zobrazena v grafu 6.5 a zaznamenána v tabulkách T7 a T8 v příloze. Závislost koeficientů krystalu PMN-PT č.8 znázorněná je obdobná jako u krystalu PMN-PT č.7. S tím že malý pík v oblasti 61°C až 64°C byl

pozorován už u obou koeficientů. Vzorek vykazuje výrazně větší koeficient  $d_{33}$  než tomu bylo u krystalů PMN-PT č.5 a č.6.



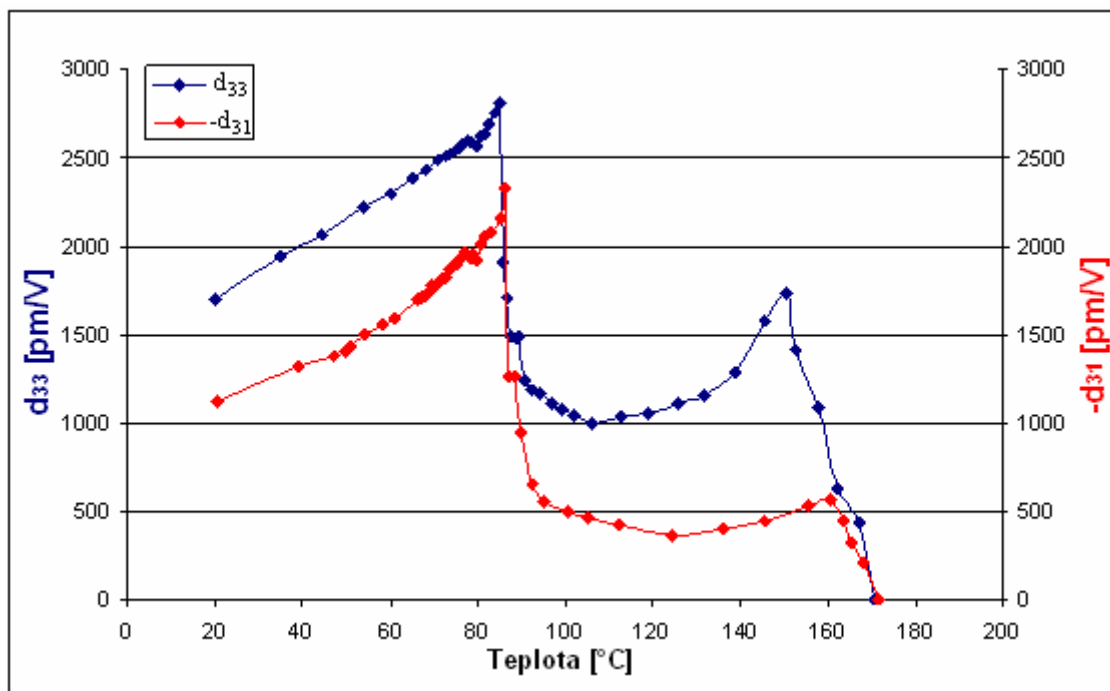
Graf 6.5: Teplotní závislost koeficientů  $d_{33}$  a  $d_{31}$  krystalu PMN-PT č.8.

Všechny významné teploty fázových přechodů a hodnot piezoelektrických koeficientů jsou společně uvedeny v kapitole 6.4 v tabulce 6.1.

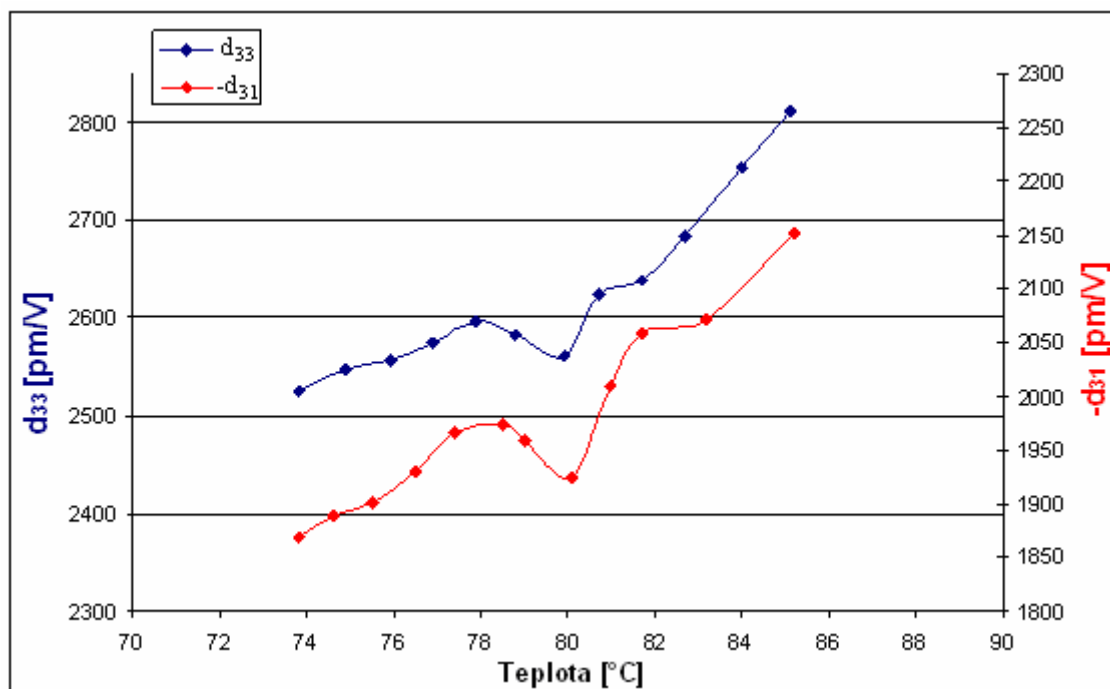
### 6.1.5 PZN-PT č.7

Teplotní závislosti koeficientů  $d_{33}$  resp.  $d_{31}$  jsou zobrazeny v grafu 6.6. Konkrétní hodnoty jsou uvedeny v tabulkách T9 a T10 v příloze. Jak je vidět z grafu 6.6 vzorek prochází minimálně dvěma fázovými přechody. Při zahřívání rostou hodnoty koeficientů  $d_{33}$  a  $d_{31}$  do teploty 78°C takřka lineárně s nárůstem 20 pm/V/°C. V teplotním intervalu 78°C÷80°C se objevuje nepatrný pík, charakteristický mírným poklesem hodnot, který je zviditelněn na grafu 6.7. Pík může být opět vysvětlen jako u krystalů PMN-PT možnou koexistencí fází, monoklinickými fázemi nebo různou směsicí fází. Nad 80°C hodnoty koeficientů začínají prudčeji stoupat s nárůstem 40 pm/V/°C až do prvního hlavního fázového přechodu, který je okolo teplot 85°C a 86°C. Při fázovém přechodu prudce klesají obě hodnoty koeficientů. V tomto poklesu se znovu nachází malá stabilní teplotní oblast (88°C÷90°C) jako u krystalů PMN-PT a je vysvětlena obdobně. Při dalším zahřívání hodnoty koeficientů stále mírně klesají. Okolo teploty 120°C se koeficienty  $d_{33}$  a  $d_{31}$  začínají zvyšovat. Mnohem výraznější nárůst vykazoval koeficient  $d_{33}$ . Pro koeficienty  $d_{33}$  respektive  $d_{31}$  trval nárůst

koeficientů do teploty okolo 150°C resp. 160°C. Nad touto teplotou začaly koeficienty prudce klesat a došlo k druhému fázovému přechodu, z ferroelektrické do paraelektrické fáze, který nastal okolo teplot 171°C a 172°C. Hodnoty koeficientů při pokojové teplotě byly pro  $d_{33} = 1697$  pm/V a pro  $d_{31} = 1126$  pm/V. Maximální hodnoty činily pro  $d_{33} = 2813$  pm/V a pro  $d_{31} = 2336$  pm/V.



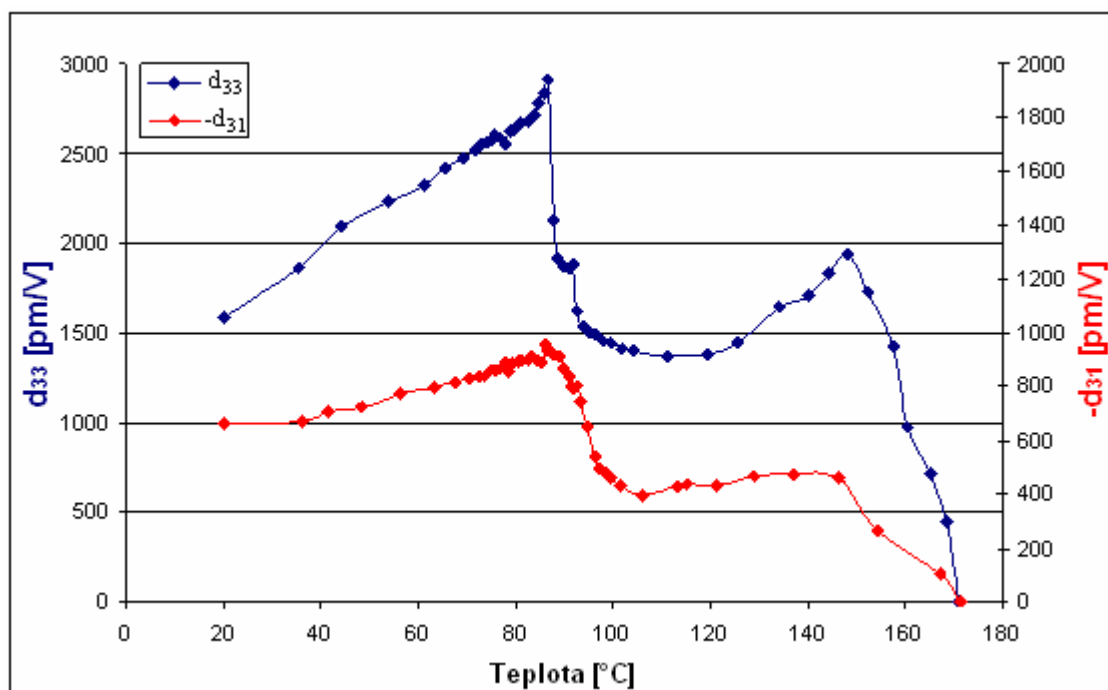
Graf 6.6: Teplotní závislost koeficientů  $d_{33}$  a  $d_{31}$  krystalu PZN-PT č.7.



Graf 6.7: Teplotní závislost koeficientů  $d_{33}$  a  $d_{31}$  krystalu PZN-PT č.7 v intervalu 74°C÷85°C.

### 6.1.6 PZN-PT č.8

Teplotní charakteristika piezoelektrických koeficientů  $d_{33}$  a  $d_{31}$  je zobrazena v grafu 6.8 a jednotlivé hodnoty jsou zaznamenány v tabulkách T11 a T12. Vzorek vykazoval obdobný průběh jako PZN-PT č.7, ale hodnoty koeficientu  $d_{31}$  byly výrazně menší než se očekávalo. Všechny významné teploty fázových přechodů a hodnot piezoelektrických koeficientů jsou společně uvedeny v kapitole 6.4 v tab. 6.2.



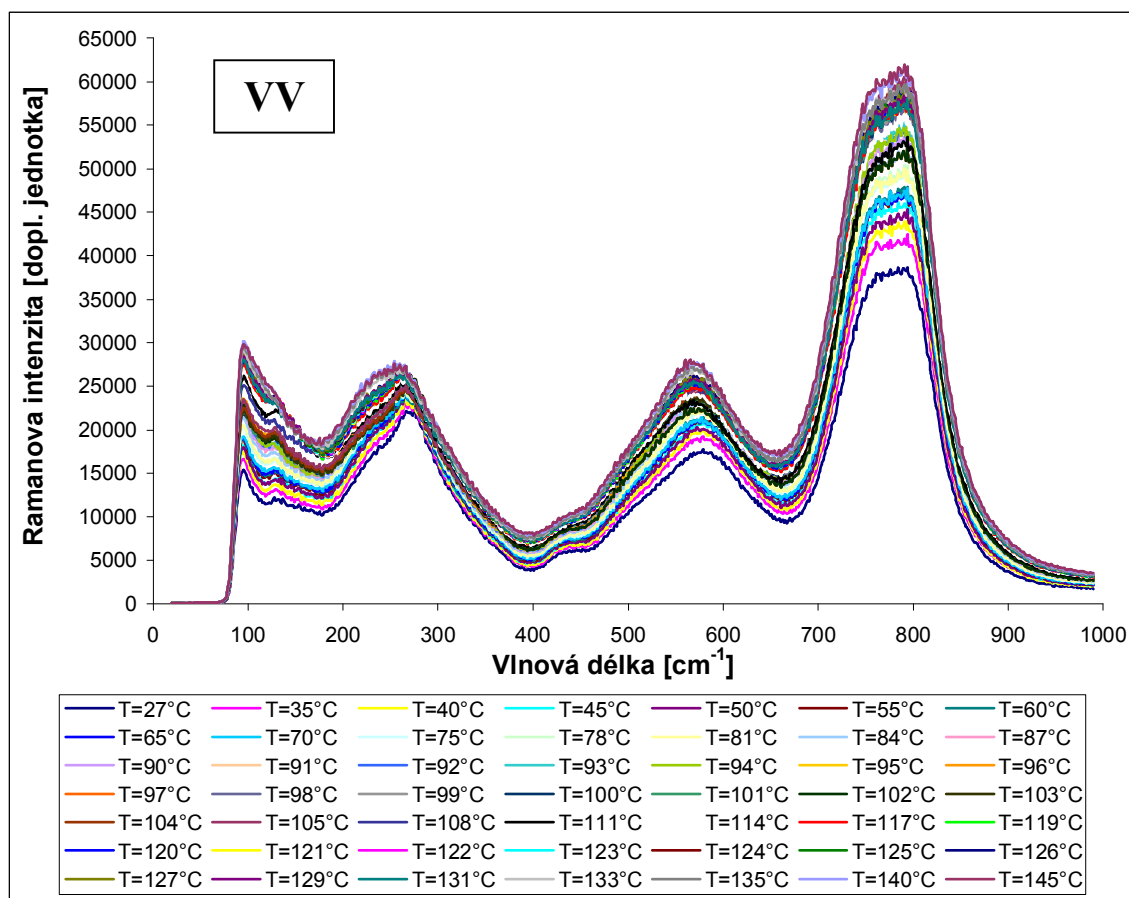
Graf 6.8: Teplotní závislost koeficientů  $d_{33}$  a  $d_{31}$  krystalu PZN-PT č.8.

## 6.2 Teplotně závislá Ramanova spektra krystalů PMN-PT a PZN-PT

Teplotní závislosti Ramanových spekter byly měřeny metodou Ramanovy spektroskopie. Princip metody a měřicí soustava jsou popsány v kapitole 4, která se Ramanovou spektroskopií zabývá. Měření probíhala na Ramanově mikrospektrometru v laboratoři Ramanovy spektroskopie ve Fyzikálním ústavu akademie věd v Praze. Vzorky, použité pro laserovou interferometrii, nemohly být použity. Teplotní komůrka THM600, která zde byla pro měření používána, nebyla pro tak velké krystaly uzpůsobena. Byly změřeny vzorky PMN-PT č.15 a PZN-PT č.4, které mají menší tloušťku. Měření byla provedena při rovnoběžné polarizaci (VV) nebo při zkřížené polarizaci (VH).

### 6.2.1 PMN-PT č.15

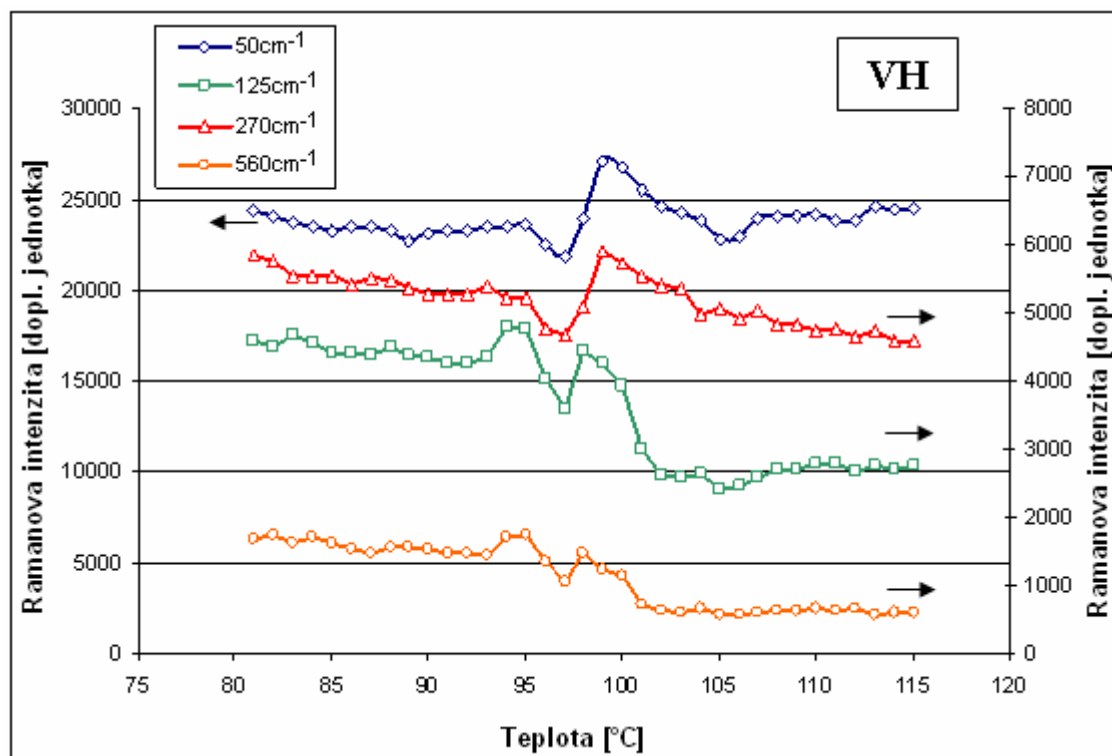
Na grafu 6.9 jsou znázorněna teplotně závislá Ramanova spektra v teplotním rozsahu 27°C až 145°C při rovnoběžné VV polarizaci. Jak je patrné z grafu fázové přechody nelze určit přímo z Ramanových spekter, a proto se provádí analýza naměřených spekter. Při této analýze se určí významné vlnové délky, pro které se pak vynáší teplotní závislost na Ramanově intenzitě. V grafu 6.10 jsou tyto teplotní závislosti Ramanovy intenzity zobrazeny pro tři vybrané vlnové délky ( $96\text{cm}^{-1}$ ,  $292\text{cm}^{-1}$ ,  $560\text{cm}^{-1}$ ). Ze závislostí už jsou patrné fázové přechody. První hlavní fázový přechod se odehrál při teplotě 97°C. Jedná se s největší pravděpodobností o přechod z rombohedrální do tetragonální fáze, ale je zde možný i přechod z různých koexistencí fází. Okolo teploty 102°C je vidět další pík, který jako u teplotních závislostí piezoelektrických koeficientů může být zapříčiněn možnou koexistencí fází, monoklinickými fázemi nebo různou směsicí fází. Druhý hlavní fázový přechod z tetragonální do kubické fáze je pozorován okolo teploty 131°C.



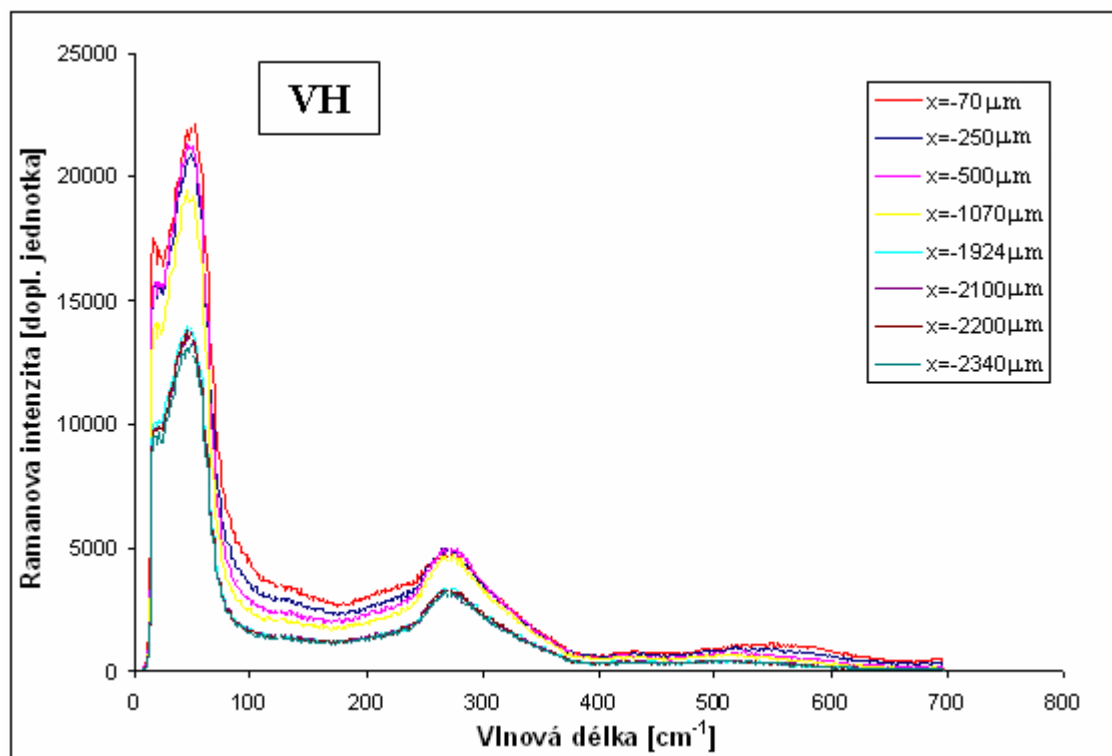
Graf 6.9: Teplotně závislá Ramanova spektra krystalu PMN-PT č.15 (VV).



jsou vyneseny teplotní závislosti na Ramanově intenzitě (graf 6.12). Z grafu je opět vidět hlavní fázový přechod při teplotě 97°C. Okolo teploty 102°C není až tolik zřejmá možná koexistence fází jako při VV měření (graf 6.10).



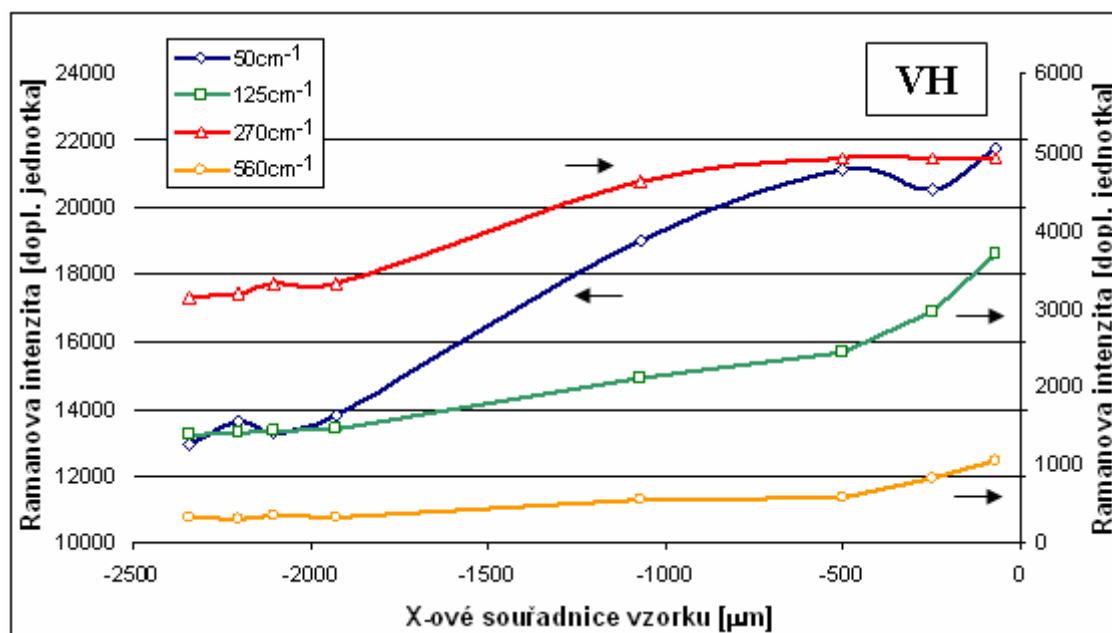
Graf 6.12: Teplotní závislost Ramanovy intenzity pro vybrané vlnové délky krystalu PMN-PT č.15 (VH).



Graf 6.13: Spektrální mapování krystalu PMN-PT č.15 při teplotě fázového přechodu 97°C (VH).



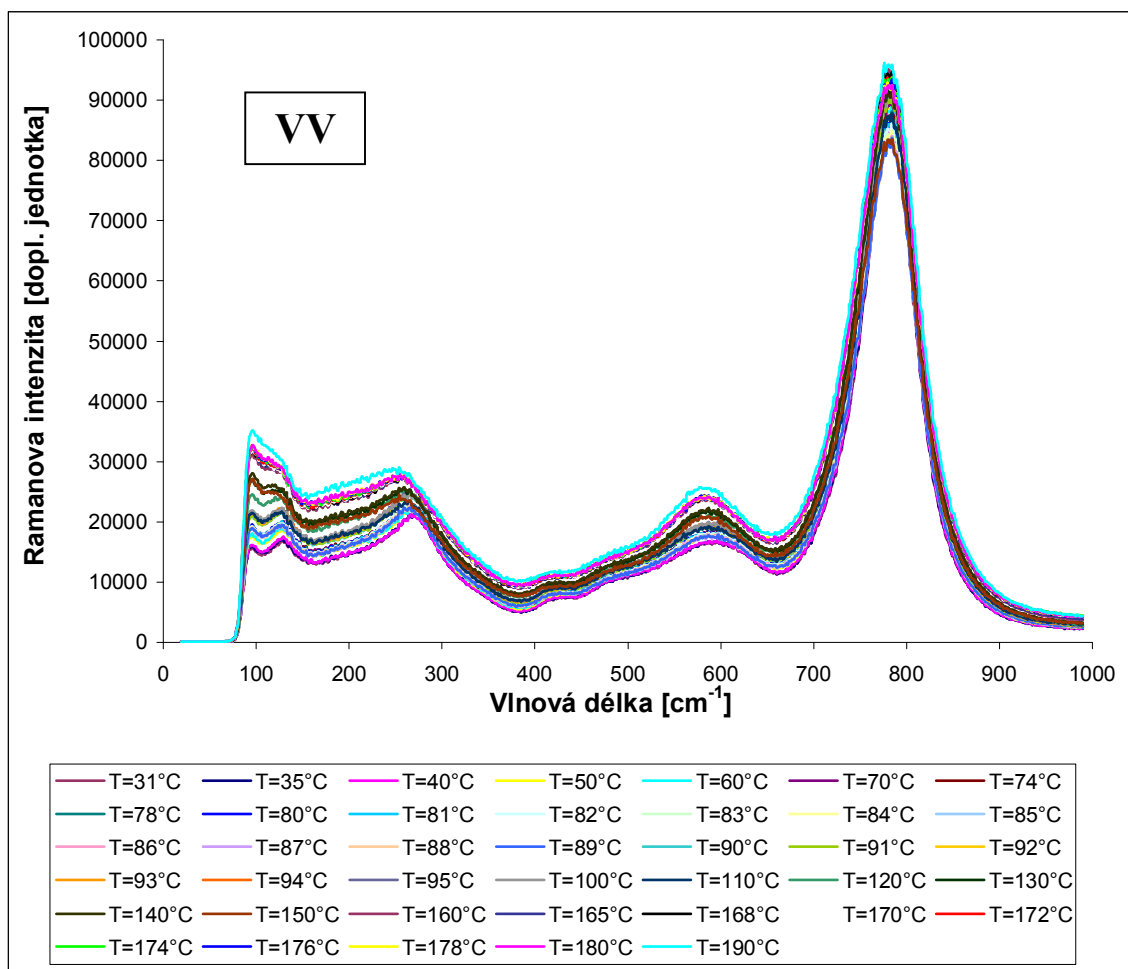
Při teplotě prvního hlavního fázového přechodu ( $97^{\circ}\text{C}$ ) bylo provedeno tzv. spektrální mapování krystalu PMN-PT č.15. Ramanova spektra se měřila pro různá místa vzorku, konkrétně pro různé x-ové souřadnice. Jednotlivá spektra při tomto spektrálním mapování jsou zobrazena v grafu 6.13. Závislost Ramanovy intenzity na x-ových souřadnicích vzorku pro vybrané vlnové délky je znázorněna v grafu 6.14. Čtyři měřené x-ové souřadnice s menší Ramanovou intenzitou odpovídají tmavší oblasti na vzorku a čtyři x-ové souřadnice s větší intenzitou odpovídají světlé oblasti na vzorku. Tento úkaz může znamenat, že při prvním hlavním fázovém přechodu ( $97^{\circ}\text{C}$ ) z rombohedrální do tetragonální fáze spolu mohou tyto fáze krátkodobě koexistovat.



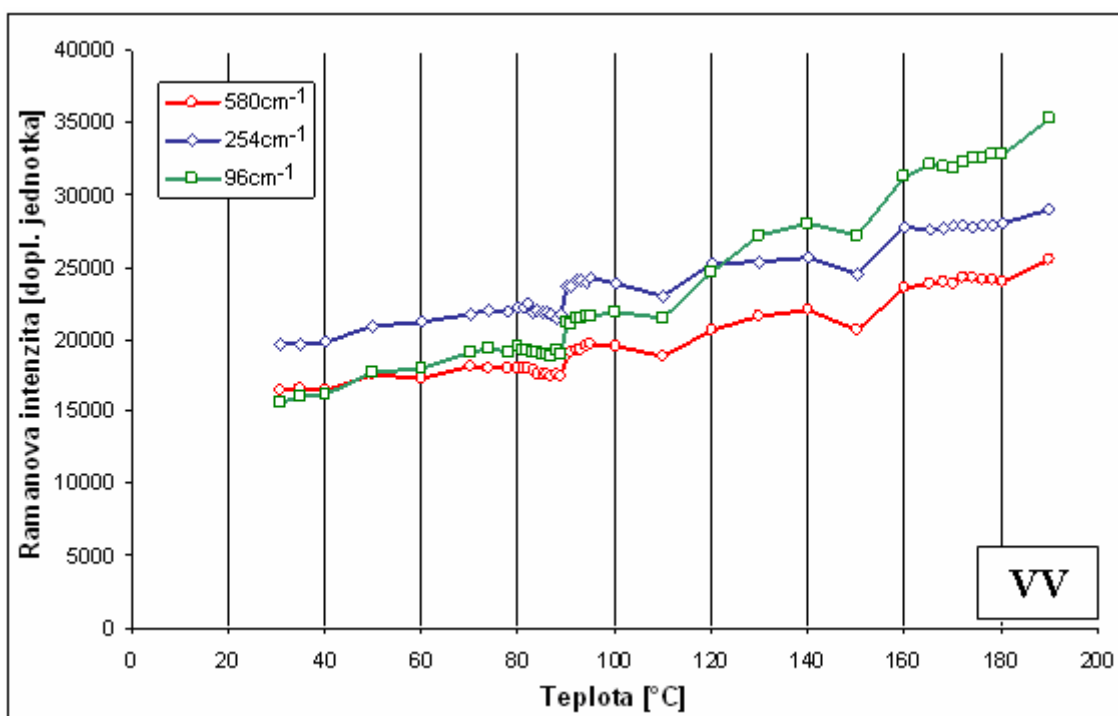
Graf 6.14: Závislost Ramanovy intenzity na x-ových souřadnicích pro vybrané vlnové délky krystalu PMN-PT č.15 (VH).

### 6.2.2 PZN-PT č.4

Teplotně závislá Ramanova spektra při rovnoběžné polarizaci (VV) pro krystal PZN-PT č.4 jsou v grafu 6.15. Ze závislostí nelze znovu určit konkrétní teploty fázových přechodů a je potřebná analýza naměřených spekter. Pro vybrané konkrétní vlnové délky ( $96\text{cm}^{-1}$ ,  $254\text{cm}^{-1}$ ,  $580\text{cm}^{-1}$ ) jsou vyneseny teplotní závislosti Ramanovy intenzity (graf 6.16). Z grafu je patrný pouze první hlavní fázový přechod při  $89^{\circ}\text{C}$ . Možné různé koexistence fází a ani druhý hlavní fázový přechod do kubické fáze nebyl při rovnoběžné polarizaci (VV) pozorován.



Graf 6.15: Teplotně závislá Ramanova spektra krystalu PZN-PT č.4 (VV).



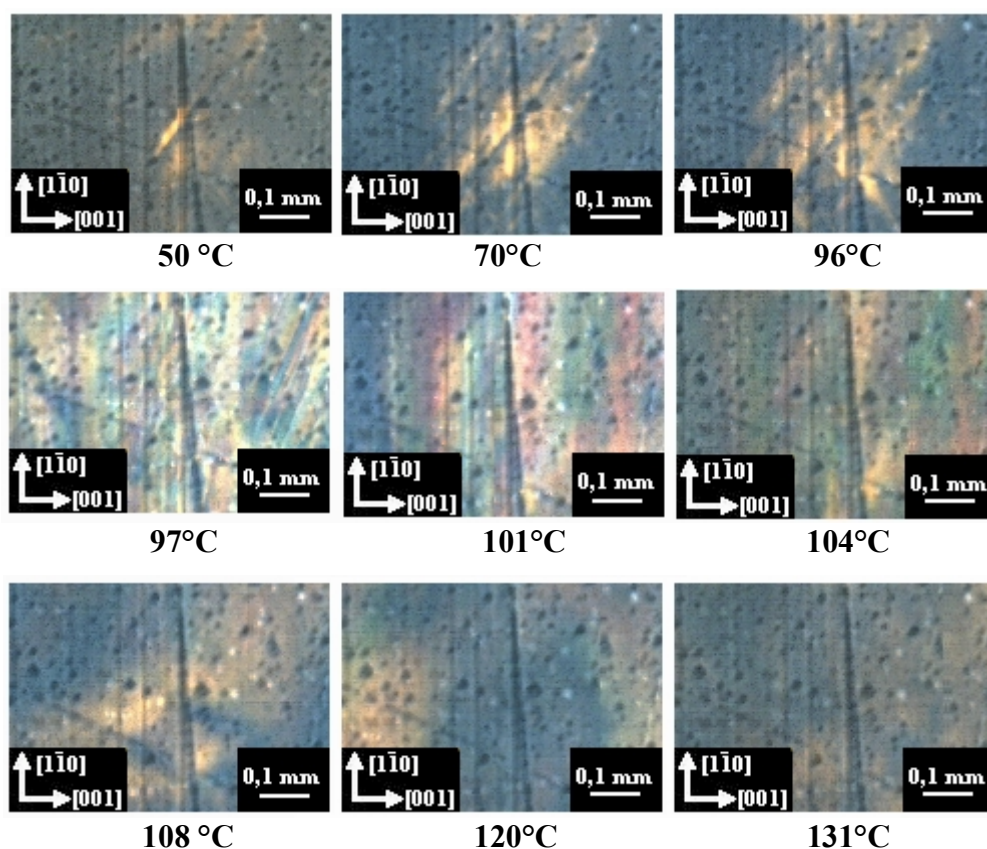
Graf 6.16: Teplotní závislost Ramonovy intenzity pro vybrané vlnové délky krystalu PZN-PT č.4 (VV).

### 6.3 Snímky z polarizačního mikroskopu krystalů PMN-PT a PZN-PT

Principu polarizační mikroskopie je věnována kapitola 5. Měřené vzorky byly zkoumány polarizačním mikroskopem v průchozím světle se zkříženým polarizátorem a analyzátozem (kap. 5.1). Zkoumány byly jako u Ramanovy spektroskopie tenčí vzorky PMN-PT č.15 a PZN-PT č.4 ve dvou navzájem kolmých směrech (001) a (1-10). Snímky byly pořízeny z polarizačního mikroskopu v Liberci i v Praze, kde měření probíhala. Několik pořízených snímků je zobrazeno v následujících podkapitolách 6.3.1 a 6.3.2. Kompletní sbírka snímků při určitých teplotách je na přiloženém DVD.

#### 6.3.1 PMN-PT č.15

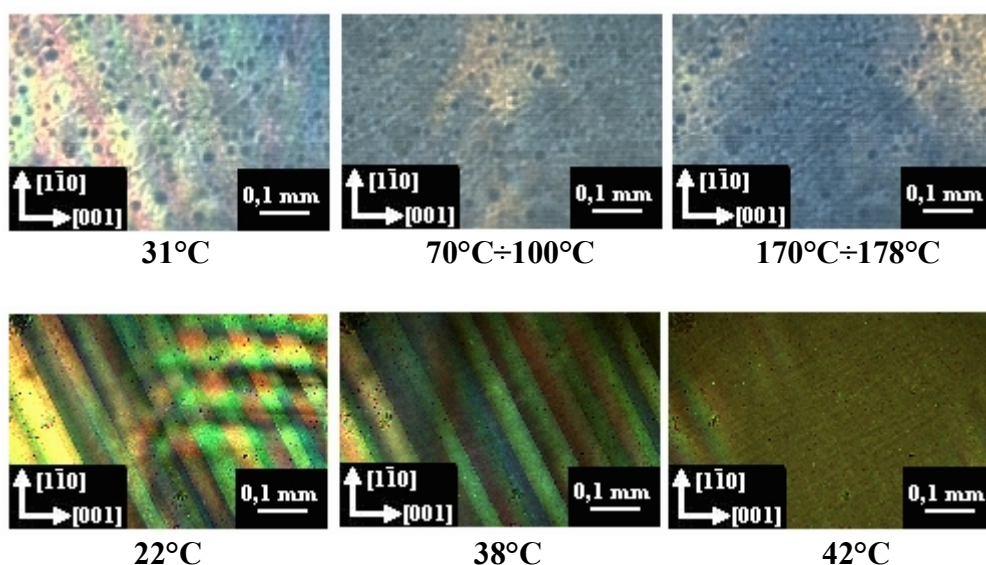
Na obrázku 6.1 jsou znázorněny některé vybrané snímky krystalu PMN-PT č.15 pro různé teploty. Doménové hranice jsou špatně viditelné, ale i přesto je na snímcích zřejmý první hlavní fázový přechod při  $96^{\circ}\text{C} \div 97^{\circ}\text{C}$ . V teplotním intervalu  $101^{\circ}\text{C} \div 108^{\circ}\text{C}$  je vidět možná koexistence fází s monoklinickými fázemi nebo různou směsicí fází. Druhý hlavní fázový přechod se zřejmě proběhl v teplotním intervalu  $123^{\circ}\text{C} \div 133^{\circ}\text{C}$ . Určení přesných teplot fázových přechodů je v tomto případě velice těžké, příčiny viz. kapitola 6.4.



Obr. 6.1: Snímky krystalu PMN-PT č.15 z polarizačního mikroskopu při různých teplotách.

### 6.3.2 PZN-PT č.4

Vybrané snímky krystalu PZN-PT č.4 pořízené na obou použitých polarizačních mikroskopech, pro různé teploty, jsou vidět na obrázku 6.2. Při pokojové teplotě jsou viditelné doménové struktury, které ovšem při zahřívání, přibližně okolo 45°C, vymizí. Určení teplot fázových přechodů bylo v tomto případě nemožné. Hlavní příčinou je velká tloušťka vzorku způsobující špatnou propustnost a velký difúzní rozptyl světla. Dalšími možnými příčinami je stáří vzorku a s tím spojená zbytková pole a vnitřní pnutí, více v kapitole 6.4.



Obr. 6.2: Snímky krystalu PZN-PT č.4 z polarizačních mikroskopů při různých teplotách.

## 6.4 Zhodnocení naměřených výsledků

Naměřené teplotní závislosti piezoelektrických koeficientů  $d_{33}$  a  $d_{31}$  jsou prezentovány v kapitole 6.1. Z teplotních závislostí vyplývá, že metodou laserové interferometrie, která byla využita pro měření, jde usuzovat při jakých teplotách dochází k fázovým přechodům. U všech měřených krystalů PMN-PT a PZN-PT byly pozorovány dva hlavní fázové přechody, které byly charakterizovány výrazným poklesem piezoelektrických koeficientů. U prvního fázového přechodu se s největší pravděpodobností jedná o přechod z rombohedrální (R) do tetragonální (T) fáze, ale je zde i možný přechod z různých koexistencí fází. U druhého hlavní fázového přechodu se zřejmě jedná o přechod z tetragonální do kubické (C) fáze, ale není vyloučen i možný přechod z různých koexistencí fází. Laserová interferometrie bohužel neumožňuje identifikovat druh jednotlivých fází, ale je možné porovnání s jinými metodami

popsanými v různých pracích. Názory, jestli jde o přímý přechod z R do T, resp. z T do C nebo o různou koexistenci fází, se liší, proto uvádím oba možné případy. Ale nejvíce pravděpodobný je první případ. Navíc u všech vzorků nebyly pozorovány jen dva hlavní fázové přechody, ale i dvě malé teplotní oblasti, kde se hodnoty piezoelektrických koeficientů vychýlily. Tyto dvě teplotní oblasti můžou být vysvětleny možnou koexistencí fází, monoklinickými fázemi nebo různou směsicí fází. Všechny popsané a pozorované jevy z naměřených teplotních závislostí piezoelektrických koeficientů jsou po opětovném zpolarizování vzorku reprodukovatelné. Významné teploty zjištěné laserovou metodou pro jednotlivé krystaly jsou v tabulkách 6.1 a 6.2. V tabulkách jsou také prezentovány naměřené hodnoty koeficientů  $d_{33}$  a  $d_{31}$  při pokojové teplotě a maximální hodnoty naměřených piezoelektrických koeficientů  $d_{33}$  a  $d_{31}$ . Z porovnání s hodnotami naměřených koeficientů publikovaných v pracích [4,12,13] je zřejmé, že hodnoty naměřené v této diplomové práci jsou poněkud nižší. S největší pravděpodobností je to zapříčiněno tím, že měřené vzorky už jsou poněkud starší, byly mnohokrát polarizovány a různě zatěžovány, objevují se i mikroprasklinky.

<b>PMN-PT</b>	<b>č.5</b>	<b>č.6</b>	<b>č.7</b>	<b>č.8</b>
<b>Teplota možných koexistencí fází [°C]</b>	63-67	61-65	62-65	61-64
<b>Teplota prvního fázového přechodu [°C]</b>	96-97	96-97	97-99	97-98
<b>Teplota možných koexistencí fází [°C]</b>	99-102	98-100	99-103	100-103
<b>Teplota druhého fázového přechodu [°C]</b>	125	123-124	124	124-125
<b><math>d_{33}</math> při pokojové teplotě [pm/V]</b>	922	730	957	1041
<b><math>d_{31}</math> při pokojové teplotě [pm/V]</b>	524	463	485	586
<b><math>d_{33}</math> maximální [pm/V]</b>	1683	1884	2433	2499
<b><math>d_{31}</math> maximální [pm/V]</b>	1202	1529	1124	1156

Tabulka 6.1: Naměřené hodnoty piezoelektrických vlastností krystalů PMN-PT.

<b>PZN-PT</b>	<b>č.7</b>	<b>č.8</b>
<b>Teplota možných koexistencí fází [°C]</b>	78-80	78-79
<b>Teplota prvního fázového přechodu [°C]</b>	85-86	86-87
<b>Teplota možných koexistencí fází [°C]</b>	88-90	89-93
<b>Teplota druhého fázového přechodu [°C]</b>	171-172	171
<b><math>d_{33}</math> při pokojové teplotě [pm/V]</b>	1697	1583
<b><math>d_{31}</math> při pokojové teplotě [pm/V]</b>	1126	663,7
<b><math>d_{33}</math> maximální [pm/V]</b>	2813	2907
<b><math>d_{31}</math> maximální [pm/V]</b>	2336	957

Tabulka 6.2: Naměřené hodnoty piezoelektrických vlastností krystalů PZN-PT.

Teplotní závislosti Ramanových spekter a jejich analýza jsou prezentovány v kapitole 6.2. Měření probíhala na Ramanově mikrospektrometru v laboratoři Ramanovy spektroskopie ve Fyzikálním ústavu akademie věd v Praze. Pro měřený krystal PMN-PT č.15 se znovu podařilo prokázat dva hlavní fázové přechody. Okolo 102°C byla znovu pozorována možná koexistence nebo směsice fází. Druhá teplotní oblast okolo 61°C-67°C, která byla pozorována laserovou metodou, nebyla měřením prokázána. Druhý vzorek měřený Ramanovou spektroskopií byl krystal PZN-PT č.4. Podařilo se prokázat pouze první hlavní fázový přechod při 89°C. Není vyloučeno, že by další intenzivnější měření mohla prokázat i ostatní fázové přechody. Všechny významné teploty zjištěné Ramanovou spektroskopií jsou uvedeny v tabulkách 6.3 a 6.4 ve sloupcích R.S.

Poslední provedenou metodou je polarizační mikroskopie. Bohužel použité vzorky o přibližné tloušťce 0,9 mm byly pro polarizační mikroskopii příliš tlusté. Kvůli komplikovaným doménovým uspořádáním je pro kvalitní mikroskopické pozorování nutná tloušťka 30÷60  $\mu\text{m}$  [8], aby se mohlo pracovat na jediné doménové vrstvě. Navíc koncentrace PT u vzorku může být nerovnoměrně rozptýlena, to pak způsobuje shluky, na kterých vzniká rozptyl světla, neumožňující kvalitní mikroskopické pozorování. Dalším problémem měřených vzorků je jejich nemalá historie. Vzorky prošly řadou polarizací a byly různě mechanicky namáhány. Při mikroskopickém pozorování v širokém teplotním rozsahu se pak můžou projevit různá zbytková napětí a vnitřní pnutí, která komplikují určení fázových přechodů. Například krystaly mohou nedokonale zhášet a vlivem vnitřních pnutí můžou pozorovat změny doménových struktur, aniž by se jednalo o fázový přechod. I přes tyto problémy se podařilo některé fázové přechody u vzorku PMN-PT č.15 rozpoznat. Významné teploty jsou v tabulce 6.3 ve sloupci P.M. U krystalu PZN-PT č.4 jsem žádný fázový přechod nedokázal identifikovat.

V Tabulkách 6.3 a 6.4 jsou uvedeny zjištěné významné teploty třemi zkoumanými metodami. Nejprůkaznější výsledky se podařilo získat metodou laserové interferometrie, které bylo věnováno nejvíce práce. Ramanova spektroskopie se jeví také jako vhodná metoda, ale nepodařily se prokázat všechny fázové přechody. Z důvodu časového vytížení v laboratoři Ramanovy spektroskopie ve Fyzikálním ústavu akademie věd v Praze nebyla provedena všechna možná důkladná měření. Při dalších měřeních není vyloučeno, že by se podařilo prokázat i ostatní fázové přechody. Třetí

metoda, polarizační mikroskopie, bohužel neprokázala příliš kvalitní výsledky. Jednou z hlavních příčin byla velká tloušťka vzorku a další výše popsané problémy.

<b>PMN-PT</b>	<b>L.I.</b>	<b>R.S.</b>	<b>P.M.</b>
<b>Teplota možných koexistencí fází [°C]</b>	61-67	x	x
<b>Teplota prvního fázového přechodu [°C]</b>	96-98	97	97
<b>Teplota možných koexistencí fází [°C]</b>	99-103	102	101-108
<b>Teplota druhého fázového přechodu [°C]</b>	123-125	131	123-133

Tabulka 6.3: Zjištěné významné teploty třemi metodami pro krystaly PMN-PT (L.I.= Laserová interferometrie, R.S.= Ramanova spektroskopie, P.M.= Polarizační mikroskopie).

<b>PZN-PT</b>	<b>L.I.</b>	<b>R.S.</b>	<b>P.M.</b>
<b>Teplota možných koexistencí fází [°C]</b>	78-80	x	x
<b>Teplota prvního fázového přechodu [°C]</b>	85-87	89	x
<b>Teplota možných koexistencí fází [°C]</b>	88-93	x	x
<b>Teplota druhého fázového přechodu [°C]</b>	171-172	x	x

Tabulka 6.4: Zjištěné významné teploty třemi metodami pro krystaly PZN-PT (L.I.= Laserová interferometrie, R.S.= Ramanova spektroskopie, P.M.= Polarizační mikroskopie).

Výsledky změřených teplot u krystalů PMN-PT a PZN-PT byly porovnány s dalšími odbornými pracemi. Některé závislosti jsou uvedeny v kapitole 2.5 na obrázku 2.7. Například v práci [12], která se zabývá piezoelektrickými vlastnostmi krystalu 0,7PMN-0,3PT, uvádějí první fázový přechod R-T okolo  $95^{\circ}\text{C} \div 100^{\circ}\text{C}$  a druhý fázový přechod T-C v teplotním intervalu  $125^{\circ}\text{C} \div 130^{\circ}\text{C}$ . Moje zjištěné teploty fázových přechodů se shodují. Žádné koexistence fází nebyly v práci [12] pozorovány. Práce [13] se zabývá krystalem 0,92PZN-0,08PT. Teplotu prvního fázového přechodu uvádějí okolo  $87^{\circ}\text{C}$  a druhého fázového přechodu při  $175^{\circ}\text{C}$ . Mé zjištěné teploty se s touto prací opět shodují.



## 7. Chyby měření

Diplomová práce se nejvíce zabývá laserovou interferometrií, ze které získávám teplotní závislosti koeficientů  $d_{33}$  a  $d_{31}$ . Výsledné hodnoty těchto piezoelektrických koeficientů jsou zatíženy chybami. Chyby vznikají v optické soustavě a při měření nepřesností měřících přístrojů. Tato kapitola je těmto chybám věnována.

### 7.1 Chyby optické soustavy

V použité optické soustavě (kap. 3.2.1) vznikají chyby z několika příčin.

Laserový paprsek šířící se prostředím prochází optickou dráhou, která se liší od fyzické dráhy o faktor rovný indexu lomu prostředí, v tomto případě vzduchu. Index lomu vzduchu je ovlivněn změnami vlhkosti vzduchu, teploty a atmosférického tlaku. Změny vyvolávající změnu indexu lomu vzduchu zároveň změní i fázi laserového paprsku. Vzniklá chyba narůstá při delší optické dráze v měřící soustavě – uvnitř teplotní komůrky.

Při měření teplotních závislostí podléhají jednotlivé části mikrointerferometru teplotním dilatacím, což vede k postupné ztrátě kvality interferenčního obrazce. Zvolená optická soustava však umožňuje tento nežádoucí efekt téměř potlačit a interferenční obrazec opět nastavit do požadované kvality.

Další možnou chybou, která může ovlivnit měření, je tzv. kosinová chyba. Vzniká pokud piezoelektrické posunutí stěny vzorku není v ose s dopadajícím laserovým paprskem, který dopadá na vzorek pod nenulovým úhlem. Tato chyba je eliminována vyrovnaním chodu optických paprsků v horizontální rovině. Více o kosinové chybě v [3].

Jelikož při každém měření dochází k novému nastavení optické soustavy, není možné celkovou chybu v optické soustavě jednoznačně určit.

### 7.2 Chyby měřících přístrojů

Výpočet piezoelektrických koeficientů  $d_{31}$  a  $d_{33}$  provádím pomocí vztahu 3.11. Naměřené hodnoty použité v tomto vztahu jsou ovlivněny vlastnostmi měřících přístrojů. Relativní chyby všech měřících přístrojů jsou uvedeny v tabulce 8.1.



měřicí přístroj	měřená veličina	relativní chyba [%]
Lock-In zesilovač SR830	$U_{vyst} \pm \Delta U_{vyst}$	1,0
osciloskop HP54600B	$U_{min} \pm \Delta U_{min}, U_{max} \pm \Delta U_{max}$	1,9
generátor HP33120A	$U_{bud} \pm \Delta U_{bud}$	1,0
posuvné měřítko	$l \pm \Delta l, l_{akt} \pm \Delta l_{akt}$	1,0

Tabulka 8.1. Relativní chyby použitých měřicích přístrojů.

Protože byla k měření piezoelektrických koeficientů použita nepřímá metoda, vycházející z výpočtu piezoelektrického koeficientu pomocí jiných naměřených veličin, byla chyba měřicích přístrojů počítána podle kvadratického zákona hromadění chyb.

$$\Delta y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left[ \frac{\partial y}{\partial x_i} \right]^2 \cdot (\Delta x_i)^2} \quad , \quad (7.1)$$

kde symbol  $x_i$  zastupuje jednotlivé měřené veličiny a  $\Delta x_i$  příslušnou absolutní chybu.

Pro výpočet chyby měřicích přístrojů koeficientu  $d_{i\lambda}$  dostáváme:

$$\begin{aligned} (\Delta d_{i\lambda})^2 = & \left[ \frac{\partial d_{i\lambda}}{\partial U_{vyst}} \right]^2 \cdot (\Delta U_{vyst})^2 + \left[ \frac{\partial d_{i\lambda}}{\partial U_{bud}} \right]^2 \cdot (\Delta U_{bud})^2 + \left[ \frac{\partial d_{i\lambda}}{\partial U_{max}} \right]^2 \cdot (\Delta U_{max})^2 + \\ & + \left[ \frac{\partial d_{i\lambda}}{\partial U_{min}} \right]^2 \cdot (\Delta U_{min})^2 + \left[ \frac{\partial d_{i\lambda}}{\partial l} \right]^2 \cdot (\Delta l)^2 + \left[ \frac{\partial d_{i\lambda}}{\partial l_{akt}} \right]^2 \cdot (\Delta l_{akt})^2 \end{aligned} \quad (7.2)$$

Maximální chyba měřicích přístrojů nepřekročila v měřeních hodnotu 5 %.

## 8. Závěr

V diplomové práci jsou popsány principy a postup tří zvolených metod pro studium krystalů PMN-PT a PZN-PT v širokém teplotním rozsahu. Zvolené metody jsou laserová interferometrie, Ramanova spektroskopie a polarizační mikroskopie. Pro všechny metody byla provedena velká řada časově náročných teplotních měření. Práce se nejvíce věnuje laserové interferometrii.

Pro měření piezoelektrických koeficientů při vyšších teplotách byla nejprve navrhnutá optická část měřicí soustavy a modifikován teplotní regulátor pro dosažení konstantní teploty. K měření byla zvolena velice přesná optická metoda laserové interferometrie. Tato měření nebyla doposud žádným jiným pracovištěm prováděna. Pro hlavní část optické soustavy byl použit modifikovaný jednopaprskový Michelsonův mikrointerferometr. Touto metodou byly změřeny teplotní charakteristiky piezoelektrických koeficientů  $d_{33}$  a  $d_{31}$  krystalů PMN-PT a PZN-PT při vyšších teplotách. Získané výsledky naznačují, že při vyšších teplotách vzrůstá závislost piezoelektrických koeficientů. Důvodem tohoto jevu je větší vnější příspěvek k piezoelektrickému jevu, způsobený zvýšenou pohyblivostí doménových stěn. Pohyblivost s teplotou roste díky větší tepelné aktivaci. Z naměřených teplotních závislostí piezoelektrických koeficientů jsou patrné dva hlavní fázové přechody, kterými krystaly při zahřívání procházejí. První přechod je charakterizován nejvyšší hodnotou piezoelektrických koeficientů. Efekt je způsoben složitou multidoménnou strukturou použitých krystalů. Druhý fázový přechod z feroelektrické do paraelektrické fáze proběhl ve velice malém teplotním intervalu. Došlo při něm k depolarizaci krystalů. Ukázalo se, že poblíž fázových přechodů závisí piezoelektrické koeficienty na teplotě poměrně výrazně (nárůst 20÷50 pC/N/K). Navíc byly vůbec poprvé metodou laserové interferometrie zaznamenány další možné koexistence fází, které mohou nastat mezi jednotlivými fázemi.

Pro porovnání výsledků, naměřených metodou laserové interferometrie, byla provedena měření dalšími dvěma metodami. Byly změřeny teplotní závislosti Ramanových spekter metodou Ramanovy spektroskopie, které také poukazují na fázové přechody a možnou koexistenci fází. Měření probíhalo ve Fyzikálním ústavu věd v Praze, se kterým jsem spolupracoval. Druhou doplňkovou metodou byla metoda polarizační mikroskopie, kterou jsem zaznamenal řadu snímků při různých teplotách.

Vlivem tloušťky krystalů a dalších nežádoucích vlivů nebylo touto metodou dosaženo uspokojivých výsledků.

Nejprůkaznější výsledky byly zjištěny metodou laserové interferometrie, proti běžně používaným metodám jako jsou Ramanova spektroskopie a polarizační mikroskopie. Stanovené teploty fázových přechodů se u všech tří metod shodují. Výsledky byly porovnány s dalšími odbornými články a mnou stanovené teploty přechodů jsou obdobné. Získané výsledky mohou pomoci při dalším výzkumu těchto piezoelektricky aktivních látek a posloužit při jejich využití v technických aplikacích. Těmi jsou nejčastěji aktuátory, či citlivé senzory mechanických veličin. Znalost teplotních charakteristik piezoelektrických vlastností a teplot fázových přechodů je v těchto případech velice důležitá. Má práce přispěla k dalšímu rozšíření znalostí charakteristických vlastností, které jsou velmi důležité pro využívání těchto „chytrých“ materiálů v technických aplikacích. V současné době se připravuje publikace v odborném časopise.

---

## Seznam odborné literatury

- [1] Davis M., *Picturing the elephant: Giant piezoelectric activity and the monoclinic phases of relaxor-ferroelectric single crystals*, J. Electroceram **19** (2007), 23–45.
- [2] Liu T., Lynch C. S., *Domain engineered relaxor ferroelectric single crystals*, Continuum Mech. Thermodyn. **18** (2006), 119–135.
- [3] Tryzna J., *Teplotní závislost piezoelektrických koeficientů krystalů PMN-PT*, diplomová práce, fakulta mechatroniky, TUL (2005).
- [4] Pokorný M., *Studium piezoelektrických koeficientů krystalů PMN-PT a PZN-PT v širokém teplotním rozsahu*, diplomová práce, fakulta mechatroniky, TUL (2003).
- [5] Vávra V., Losos Z., *Multimediální studijní texty z mineralogie*, Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta Masarykova univerzita, Brno (2008), <[http://mineralogie.sci.muni.cz/obsah\\_uceb.htm](http://mineralogie.sci.muni.cz/obsah_uceb.htm)>.
- [6] Kříž D., *Úvod do krystalografie a strukturní analýzy*, Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy (2000), <<http://www.xray.cz/krystalografie>>.
- [7] Dolejší M., *Optická stáčitost krystalů v širokém rozsahu teplot*, bakalářská práce, fakulta mechatroniky, TUL (2007).
- [8] Ye Z.-G. and Dong M., *Morphotropic domain structure and phase transitions in relaxor-based piezo-/ferroelectric (1-x)PMN-xPT single crystals*, J. Appl. Phys. **87** (2000), 2312-2319.
- [9] Christelle Jullian Ch., *Investigations of polarization switching over broad time and field domains in various ferroelectrics*, B. S., University of Technology of Compiegne, France (2002).
- [10] Kisi E. H. and Forrester J. S., *The phase transition sequence in the relaxor ferroelectric PZN–8% PT*, J. Phys.: Condens. Matter **20** (2008), 165208 (8pp).
- [11] Chang W. S. et al., *Phase transition in unpoled bulk PZN-PT single crystals revealed by the fracturing technique*, J. Appl. Phys. **103** (2008), 074110.
- [12] Emelyanov A. S. et al., *Dielectric and piezoelectric properties of (001)-oriented  $(1 - x) \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$  single crystals with  $0.1 \leq x \leq 0.4$* , Solid State Communications **143** (2007), 188–192.
- [13] Ren W., Liu S-F. and Mukherjee B.K., *Dielectric Properties and Phase Transitions of <001>-Oriented  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$  Single Crystals*,

- 
- IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, Nara, Japan (2002), 423-426.
- [14] Shabbir G., Kojima F, and Feng Ch., *Hight temperature dc field poling effects on the structural phase transformations of PMN-PT single crystals with morphotropic phase boundary composition*, J. Appl. Phys. **100**, 064107 (2006).
- [15] Jiang F. and Kojima S., *Raman scattering of 0,91PZN-0,09PT Relaxor Ferroelectric Single Crystals*, J. Appl. Phys. **38** (1999), 5128-5132.
- [16] El Marssi M., Dammak H., *Orthorhombic and monoclinic ferroelektric phases investigated by Raman spectroscopy in PZN-4.5%PT and PZN-9%PT crystals*, Solid state Communications **142** (2007), 487-491.
- [17] Lima-Silva J. J., et al., *Phase diagram of relaxor (1-x)PZN-xPT investigated by dielectric and Raman spectroscopies*, Solid state Communications **131** (2004), 111-114.
- [18] Xiao J. et al., *Synchrotron radiation topography study ot temperature-induced phase transformation in unpoled 0.92PZN-0.08PT crystals*, Solid state Communications **148** (2008), 109-112.
- [19] Davis M., Damjanovic D., and Setter N., *Temperature dependence of the direct piezoelectric effect in relaxor-ferroelectric single crystals: Intrinsic and extrinsic contributions*, J. Appl. Phys. **100** (2006), 084103/1-084103/7.
- [20] Bokov A. A., Ye Z.-G., *Domain structures in the monoclinic Pm phase of PMN -PT single crystals*, J. Appl. Phys. **95** (2004), 6347-6359.
- [21] Yin J., Ca W., *Domain configurations in domain engineered 0.955PZN-0.045PT single crystals*, J. Appl. Phys. **87** (2000), 7438-7441.
- [22] Šulc M., Burianová L., *Studium piezoelektrických dějů pomocí laserové interferometrie*, Jemná mechanika a optika 10/01, 338-343.
- [23] Novák M., *Regulátor teploty dusíkového kryostatu*, technická zpráva vydaná pro potřeby výzkumného záměru MSM J11/98:242200002 a grantu VS 9606 (2000).
- [24] Dolejší M., Radoberský T., *Studium piezoelektrických koeficientů krystalů PZN-PT*, semestrální projekt, fakulta mechatroniky, TUL (2008).
- [25] Bouška V., Kašpar P., *Speciální optické metody*, Academia, Praha (1983).
- [26] Dekker A. J., *Fyzika pevných látek*, Academia, Praha (1966).
- [27] Hrstka T., Chvátal M., Kühn J., Matějka S., Malý K., Martaus S., Internetová učebnice: *Úvod do mineralogie*, Ústav geochemie, Praha (2002), <[http://skripta.dictor.net/obecna\\_min/o.php](http://skripta.dictor.net/obecna_min/o.php)>.

- 
- [28] Horák M., Vitek A., *Zpracování a interpretace vibračních spekter*, SNTL, Praha (1980).
- [29] Ayala A. P., Lima-Silva J.J., Guedes I., Freire P.T.C, Melo F.E.A., Mendes Filho J., *Raman investigation on PZN-PT crystal*, Revista Cubana de Fisica **19** (2002), 147-150.
- [30] Rajan K. K. et al., *Dielectric and piezoelectric properties of [001] and [011]-poled relaxor ferroelectric PZN-PT and PMN-PT single crystals*, Sensors and Actuators A **133** (2007), 110–116.
- [31] Dammak H. et al., *Origin of the Giant Piezoelectric Properties in the [001] Domain Engineered Relaxor Single Crystals*, Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003), 6477-6482.
- [32] Chien R. R. et al., *Temperature-Dependent Phase Transitions in  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.93}Ti_{0.07}O_3$  Crystal*, Ferroelectrics **339** (2006), 115–120.
- [33] Noheda B., Cox D. E., and Shirane G., *Phase diagram of the ferroelectric relaxor (1-x) PMN-xPT*, Phys. Review B **66**, 054104 (2002).
- [34] Lim L. Ch, Rajan K. K, Jin J., *Characterization of Flux-Grown PZN-PT Single Crystals for High-Performance Piezo Device*, IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency kontrol **54** (2007), 2474-2478.

---

## **Příloha**

---

## Obsah přílohy:

<b>Naměřené hodnoty teplotních charakteristik piezoelektrických koeficientů <math>d_{31}</math> a <math>d_{33}</math>.</b>	<b>II</b>
PMN-PT č.5	II
PMN-PT č.6	III
PMN-PT č.7	IV
PMN-PT č.8	V
PZN-PT č.7	VI
PZN-PT č.8	VII



## Naměřené hodnoty teplotních charakteristik piezoelektrických koeficientů $d_{31}$ a $d_{33}$ .

- PMN –PT č.5

Teplota [°C]	- $d_{31}$ [pm/V]	Teplota [°C]	- $d_{31}$ [pm/V]	Teplota [°C]	- $d_{31}$ [pm/V]
20	524	84,7	987	106,4	224
35,5	575	86	1003	107,7	202
42,9	606	87,8	1031	109	194
49,6	639	89,3	1061	110,4	195
57,5	664	90,9	1068	111,6	194
60,7	687	92	1094	113,4	211
62,8	779	93,2	1103	115,4	205
63,9	736	94,4	1122	117,5	211
65,4	717	95,7	1202	118,9	222
66,7	772	96,7	1185	119,9	229
68,1	785	97,6	1180	120,7	239
69,2	803	98,5	993	122	247
70,8	828	99,2	826	123	260
72,5	840	100	706	124	273
74,5	857	100,9	637	124,8	298
76,8	873	101,5	614	125,5	0
78	885	102,2	622		
79,6	901	102,9	616		
81,2	912	104,1	339		
82,9	926	105,1	284		

Tabulka T1: Naměřené hodnoty piezoelektrického koeficientu  $d_{31}$  při různých teplotách pro PMN-PT č.5.

Teplota [°C]	$d_{33}$ [pm/V]	Teplota [°C]	$d_{33}$ [pm/V]	Teplota [°C]	$d_{33}$ [pm/V]
20,5	922	87,6	1495	116,2	496
35,2	981	90,6	1529	117,6	508
44,1	1013	92,4	1563	119,3	512
50,1	1075	93,3	1573	120,4	518
54,6	1093	94,3	1560	121,5	527
56,7	1103	95,4	1632	122,5	555
58,7	1118	96,5	1683	123,7	574
59,8	1133	97,5	1593	124,6	0
61	1143	98,4	1497		
62,1	1151	99,2	1490		
63,3	1162	100,3	1487		
64,4	1153	101	1467		
65,4	1144	101,6	814		
66,7	1181	102,6	620		
67,7	1185	104,1	515		
69,6	1205	106	500		
71,9	1226	107,1	493		
75,2	1258	109,3	491		
79,2	1330	111,4	490		
83,4	1407	113,7	493		

Tabulka T2: Naměřené hodnoty piezoelektrického koeficientu  $d_{33}$  při různých teplotách pro PMN-PT č.5.

- PMN-PT č.6

Teplota [°C]	-d <sub>31</sub> [pm/V]	Teplota [°C]	-d <sub>31</sub> [pm/V]	Teplota [°C]	-d <sub>31</sub> [pm/V]
21,8	463	91,4	1288	111,1	526
36,3	530	92,4	1323	113,4	557
43,6	564	93,2	1359	115,5	607
50,4	607	93,7	1375	116,8	644
55,1	637	94,6	1451	118	687
59,3	678	95,4	1495	119	740
61,1	695	96,2	1529	119,9	781
62,6	565	96,8	1459	120,7	310
63,6	734	97,6	1238	121,6	155
64,5	715	98,5	1185	122,6	0
65,8	731	99,4	1187		
68,9	762	100,1	1068		
72,8	796	101	694		
76,9	859	102	470		
81	924	103,2	468		
85,1	1041	104,1	479		
87,2	1086	105,2	482		
88,3	1140	106,7	485		
89,6	1198	107,8	489		
90,8	1245	109,2	503		

Tabulka T3: Naměřené hodnoty piezoelektrického koeficientu  $d_{31}$  při různých teplotách pro PMN-PT č.6.

Teplota [°C]	d <sub>33</sub> [pm/V]	Teplota [°C]	d <sub>33</sub> [pm/V]	Teplota [°C]	d <sub>33</sub> [pm/V]
21	730	94,4	1638	121,9	165
35	829	95,2	1705	123,8	0
43,4	887	96	1779		
51,7	961	96,8	1884		
55,7	984	97,6	1403		
58,2	997	98,5	1329		
60	1014	99,2	1315		
61	989	100,1	1321		
61,8	1025	101,1	1192		
62,7	1032	102,5	671		
64,6	1048	104,4	687		
67,2	1085	105,7	687		
70,8	1120	107,9	707		
74,7	1176	110,4	744		
78,7	1234	113,6	795		
82,4	1325	117,1	852		
86,1	1393	118,4	874		
89,3	1468	119,2	906		
91,9	1513	119,7	879		
93,3	1580	120,6	856		

Tabulka T4: Naměřené hodnoty piezoelektrického koeficientu  $d_{33}$  při různých teplotách pro PMN-PT č.6.

- PMN-PT č.7

Teplota [°C]	-d <sub>31</sub> [pm/V]	Teplota [°C]	-d <sub>31</sub> [pm/V]	Teplota [°C]	-d <sub>31</sub> [pm/V]
22,5	485	82,5	809	106	486
34,8	513	86,6	866	107,4	410
43,8	536	88	899	108,9	395
49,5	558	90,9	958	110,2	364
55,8	581	91,9	980	111,5	334
56,7	597	92,8	1012	113,6	322
58,5	604	93,7	1022	116,2	308
60,1	612	94,7	1034	118	308
61	616	95,4	1065	119,6	304
61,7	619	96,2	1078	121,1	294
62,7	623	97,1	1097	121,9	298
63,5	628	97,8	1120	122,7	311
64,6	633	98,7	1124	123,5	329
65,6	644	99,7	1004	124,2	0
66,9	655	100,4	921		
68,3	657	101,2	888		
70,5	689	102,1	911		
72,9	698	103	868		
75,2	717	104	844		
78	762	105,1	505		

Tabulka T5: Naměřené hodnoty piezoelektrického koeficientu  $d_{31}$  při různých teplotách pro PMN-PT č. 7.

Teplota [°C]	d <sub>33</sub> [pm/V]	Teplota [°C]	d <sub>33</sub> [pm/V]	Teplota [°C]	d <sub>33</sub> [pm/V]
21,8	957	94	2252	122,6	650
35,1	1077	95,1	2365	123,6	168
43,8	1181	96,1	2407	124	0
50,7	1216	97,1	2433		
56,5	1319	98,1	2127		
60,3	1365	99,1	1882		
61,5	1391	99,8	1921		
62,6	1415	100,6	1916		
63,6	1407	101,8	1403		
64,3	1378	103	851		
65,4	1435	104,4	755		
66,6	1449	106,1	733		
68,8	1495	107,7	722		
72,4	1597	110	719		
77,6	1680	112,2	738		
83,2	1833	115,3	749		
88,3	2014	118	761		
90,5	2106	119,6	782		
91,8	2152	120,7	808		
92,9	2232	121,7	717		

Tabulka T6: Naměřené hodnoty piezoelektrického koeficientu  $d_{33}$  při různých teplotách pro PMN-PT č. 7.

- PMN-PT č.8

Teplota [°C]	-d <sub>31</sub> [pm/V]	Teplota [°C]	-d <sub>31</sub> [pm/V]	Teplota [°C]	-d <sub>31</sub> [pm/V]
20,7	586	92,5	1058	119,4	243
33,7	593	93,7	1082	120,6	238
42,1	602	94,3	1097	121,9	241
50,4	625	95,1	1116	122,9	243
55	638	96	1138	123,7	250
57,1	654	97	1146	124,5	280
59,2	658	98,2	1156	125,2	0
60,4	664	99,2	1106		
61,5	677	100,4	889		
62,8	667	101,3	911		
64,2	696	102,1	893		
65,4	702	103,2	869		
67	712	104,7	792		
69,3	728	105,9	340		
72,5	750	107,8	283		
76,4	786	109,6	273		
80,4	841	111,9	268		
84,1	884	114,2	249		
87,6	942	115,9	242		
90,6	1000	117,9	246		

Tabulka T7: Naměřené hodnoty piezoelektrického koeficientu  $d_{31}$  při různých teplotách pro PMN-PT č.8.

Teplota [°C]	d <sub>33</sub> [pm/V]	Teplota [°C]	d <sub>33</sub> [pm/V]	Teplota [°C]	d <sub>33</sub> [pm/V]
20,3	1041	92,6	2258	121,2	679
35,1	1145	93,9	2328	122,2	698
44,2	1216	94,8	2394	123,1	727
50,4	1272	95,9	2473	123,9	256
55,3	1314	96,7	2499	124,3	0
57,6	1331	97,7	1961		
59,7	1385	98,7	1814		
60,9	1424	99,6	1762		
61,9	1406	100,4	1765		
62,7	1399	101,2	1763		
63,7	1439	102,2	876		
64,7	1468	103,4	723		
66,8	1495	104,6	690		
68,8	1537	105,5	654		
72	1560	106,9	647		
76	1673	108,6	640		
80,1	1774	110,9	633		
83,9	1911	114	639		
87,7	2035	117,8	649		
91,3	2212	119,9	670		

Tabulka T8: Naměřené hodnoty piezoelektrického koeficientu  $d_{33}$  při různých teplotách pro PMN-PT č.8.

- PZN-PT č.7

Teplota [°C]	-d <sub>31</sub> [pm/V]	Teplota [°C]	-d <sub>31</sub> [pm/V]	Teplota [°C]	-d <sub>31</sub> [pm/V]
20,7	1126	76,5	1931	145,4	442
39	1319	77,4	1966	155,6	528
47,4	1373	78,5	1974	160,4	567
50	1401	79	1960	163,7	442
51,2	1434	80,1	1925	165,2	319
54,5	1498	81	2010	168,3	210
58,3	1551	81,7	2059	171,8	0
61,3	1593	83,2	2073		
66,3	1702	85,2	2151		
67,2	1716	86,3	2336		
68,2	1717	87,1	1265		
68,9	1731	88,5	1262		
69,7	1783	89,7	948		
70,3	1764	92,6	653		
71,2	1794	95,3	557		
72	1807	100,7	496		
73	1827	105,1	462		
73,8	1868	112,5	422		
74,6	1889	124,3	368		
75,5	1901	136,1	402		

Tabulka T9: Naměřené hodnoty piezoelektrického koeficientu  $d_{31}$  při různých teplotách pro PZN-PT č.7.

Teplota [°C]	d <sub>33</sub> [pm/V]	Teplota [°C]	d <sub>33</sub> [pm/V]	Teplota [°C]	d <sub>33</sub> [pm/V]
20	1697	85,1	2813	152,7	1410
35,2	1943	86	1909	157,6	1093
44,4	2063	86,8	1716	162,4	632
54,1	2224	87,7	1493	167,1	437
60,4	2305	88,8	1481	170,7	0
65	2394	89,5	1486		
68,3	2436	90,8	1239		
70,8	2487	92,8	1191		
72,6	2511	94,4	1171		
73,8	2525	97	1106		
74,9	2548	99,2	1081		
75,9	2558	102	1050		
76,9	2574	106,1	1002		
77,9	2598	112,8	1039		
78,8	2584	119	1052		
79,9	2562	125,9	1107		
80,7	2625	131,9	1155		
81,7	2639	138,8	1293		
82,7	2684	145,8	1577		
84	2755	150,7	1734		

Tabulka T10: Naměřené hodnoty piezoelektrického koeficientu  $d_{33}$  při různých teplotách pro PZN-PT č.7.

- PZN-PT č.8

Teplota [°C]	-d <sub>31</sub> [pm/V]	Teplota [°C]	-d <sub>31</sub> [pm/V]	Teplota [°C]	-d <sub>31</sub> [pm/V]
20,2	663	83,4	915	106	397
36,1	674	84,4	901	113	428
41,3	706	85,3	887	115,2	434
48,2	724	86	957	121,3	430
56,2	773	86,5	934	128,7	464
63,2	794	86,9	936	137,1	475
67,7	818	87,9	919	146	458
70,5	829	88,8	914	154,4	263
72,3	843	89,8	866	167	105
73,7	841	90,9	838	171,2	0
74,7	858	91,5	805		
75,6	860	92	799		
76,3	862	92,7	803		
77,1	869	93,3	745		
77,9	891	94,5	653		
78,7	851	96,1	537		
79,5	881	97,1	498		
80,4	891	98,3	485		
81,4	899	99,5	463		
82,4	897	101,6	434		

Tabulka T11: Naměřené hodnoty piezoelektrického koeficientu  $d_{31}$  při různých teplotách pro PZN-PT č.8.

Teplota [°C]	d <sub>33</sub> [pm/V]	Teplota [°C]	d <sub>33</sub> [pm/V]	Teplota [°C]	d <sub>33</sub> [pm/V]
20,3	1583	85,7	2839	144	1829
35,3	1865	86,7	2908	148,2	1939
44,2	2091	87,8	2119	152,3	1734
54,1	2232	88,7	1917	157,6	1424
61,2	2326	89,8	1872	160,2	976
65,7	2422	90,9	1866	165,3	709
69,3	2471	91,7	1885	168,3	451
71,5	2523	92,6	1621	170,9	0
72,8	2547	93,8	1527		
73,9	2561	95	1495		
75	2575	96,4	1487		
75,9	2603	98	1458		
76,9	2587	99,5	1440		
77,9	2550	102	1413		
78,9	2628	104,4	1402		
79,9	2642	111,2	1373		
81	2672	119,3	1378		
82,5	2685	125,7	1441		
83,6	2719	134,2	1642		
84,7	2783	140	1704		

Tabulka T12: Naměřené hodnoty piezoelektrického koeficientu  $d_{33}$  při různých teplotách pro PZN-PT č.8.